



TITLE:

混和材を用いた高流動コンクリートの細孔構造と鉄筋腐食に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

小林, 孝一

CITATION:

小林, 孝一. 混和材を用いた高流動コンクリートの細孔構造と鉄筋腐食に関する研究. 京都大学, 1999, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1999-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3149676>

RIGHT:

混和材を用いた高流動コンクリートの 細孔構造と鉄筋腐食に関する研究

1999 年 1 月

小 林 孝 一

— 目次 —

第1章	序論	1
1.1	研究の背景および目的	1
1.2	本論文の構成	2
第2章	従来の研究	5
2.1	はじめに	5
2.2	高流動コンクリートに関する研究	5
2.2.1	高流動コンクリートの配合上の特徴	6
2.2.2	高流動コンクリートの基本物性	8
2.3	混和材としての石灰石微粉末に関する研究	8
2.3.1	石灰石微粉末が強度に与える影響	9
2.3.2	石灰石微粉末がセメントの水和に与える影響	11
2.3.3	石灰石微粉末を用いたコンクリートの性状	13
2.4	高炉スラグ微粉末に関する研究	14
2.5	細孔構造に関する研究	15
2.5.1	細孔量と強度の関係	16
2.5.2	細孔量と物質透過性, 耐久性との関係	18
2.5.3	遷移帯の影響	20
2.6	コンクリート中の鉄筋腐食に関する研究	22
2.6.1	混和材の影響	23
2.6.2	マクロセル腐食	24
2.7	鉄筋腐食の非破壊検査法の原理	25
2.7.1	自然電位法	27
2.7.2	分極抵抗法	27
	参考文献	28
第3章	石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末がセメントコンクリートの細孔構造に与える影響	33
3.1	はじめに	33
3.2	石灰石微粉末がセメントの初期水和に与える影響	33
3.2.1	実験概要	33
3.2.2	フロー値	36
3.2.3	細孔構造の観察	37
3.2.4	水和発熱量	38
3.2.5	細孔量	40
3.2.6	強度	45
3.2.7	強度と細孔量の関係	48
3.3	石灰石微粉末と高炉スラグ微粉末が遷移帯の形成に与える影響	50

	3.3.1 実験概要	50	5.3 実験結果および考察	118
	3.3.2 石灰石微粉末が粗骨材界面の微小硬度に与える影響	53	5.3.1 鉄筋の腐食状況	119
	3.3.3 高炉スラグ微粉末が粗骨材界面の微小硬度に与える影響	56	5.3.2 マクロセル腐食の検討（水平打継ぎ供試体）	124
	3.3.4 蛍光顕微鏡による観察結果	59	5.3.3 分極抵抗を用いた腐食の推定（鉛直打継ぎ供試体）	127
3.4	本章のまとめ	63	5.3.4 分極抵抗を用いた腐食の推定（水平打継ぎ供試体）	136
	参考文献	64	5.3.5 マクロセル腐食とミクロセル腐食の関係	140
第4章	高流動コンクリートにおける塩分浸透性と鉄筋腐食	67	5.4 本章のまとめ	145
4.1	はじめに	67	参考文献	145
4.2	石灰石微粉末を用いた高流動コンクリート	67	第6章 耐久性を考慮した高流動コンクリートの配合設計に関する一提案	149
	4.2.1 実験概要	67	6.1 はじめに	149
	4.2.2 コンクリートの性状	70	6.2 構造物の劣化過程	150
	4.2.3 細孔量	70	6.3 耐久性を考慮した高流動コンクリートの配合設計	152
	4.2.4 塩分の浸透と細孔量の関係	72	6.3.1 配合設計手順	152
	4.2.5 供試体中の鉄筋腐食	75	6.3.2 潜伏期のモデル化	154
4.3	高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリート	79	6.3.3 高流動コンクリートと耐久性設計	157
	4.3.1 実験概要	79	6.4 今後の課題	159
	4.3.2 コンクリートの性状	81	参考文献	160
	4.3.3 細孔量	81	第7章 結論	161
	4.3.4 塩分の浸透と細孔量の関係	83	謝辞	165
	4.3.5 供試体中の鉄筋腐食	86		
4.4	高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの鉄筋防食性能	89		
	4.4.1 実験概要	89		
	4.4.2 強度および細孔量	93		
	4.4.3 塩分の分布	96		
	4.4.4 中性化深さ	98		
	4.4.5 鉄筋の腐食	99		
	4.4.6 鉄筋の腐食に対する塩分の影響	100		
	4.4.7 鉄筋の腐食に対する中性化の影響	102		
	4.4.8 鉄筋の腐食に対する塩害と中性化の複合作用の影響	102		
	4.4.9 鉄筋の腐食の進展	103		
4.5	本章のまとめ	108		
	参考文献	110		
第5章	高流動コンクリートにより断面修復された塩害コンクリート部材の鉄筋腐食特性	113		
5.1	はじめに	113		
5.2	実験概要	113		
	5.2.1 使用材料と配合	113		
	5.2.2 供試体と養生，環境条件	114		
	5.2.3 測定項目	117		

第1章 序論

1.1 研究の背景および目的

土木構造物はその公共性の高さから極めて重要なインフラストラクチャーであり，我が国においても積極的に整備が行われてきた。

なかでも，鉄筋コンクリート構造物（以下**RC**構造物）は適切に設計，施工された場合，本来極めて耐久性に富む構造形式であり，多くの土木構造物に用いられてきたが，その**RC**構造物も供用開始から時間の経過とともに構造物としての耐荷力およびその他の機能が低下する場合がある．特に，**RC**構造物はメンテナンスフリーで，半永久的な寿命を有すると従来考えられてきたにもかかわらず，近年その早期劣化が問題となっており，また，供用開始後徐々に劣化が進行し，数十年たってから耐荷力，その他の機能の低下が顕在化することもある。

しかも我が国は今後高齢化社会への移行，労働者人口の減少が予想されており，国民総生産が減少せざるを得ないことを考えると，インフラストラクチャーの整備にあてられる予算が削減されることが予想される．したがって，構造物を耐久性に富むものとし，適切に維持管理を行って長寿命とすることが極めて重要である。

上記のような供用期間中の耐荷力，その他の機能の低下は，設計，施工が適切でない，あるいは設計時に把握できなかった劣化原因が存在したこと等によるが，劣化の直接的な原因となる主たるものとしては，（1）鉄筋（鋼材）腐食，（2）アルカリ骨材反応，（3）凍結融解，（4）化学的コンクリート腐食，（5）疲労，があげられる。

なかでもコンクリート中の鋼材の腐食は，代表的な劣化形態の一つであり，コンクリートは本来その高いアルカリ雰囲気によって内部の鋼材を腐食から保護することが期待されるにもかかわらず，コンクリート中に塩分が進入，あるいはアルカリ性が失われた場合には，鋼材の不動態被膜が破壊されて腐食が生じ，軸方向ひび割れの発生，かぶりの剥落，鋼材の断面減少に至り，最終的に構造物の耐荷力およびその他の機能が失われることになる．したがって，**RC**構造物の健全性を考えた場合，不動態被膜の破壊につながる塩化物イオン，炭酸ガスの進入を防ぐ密実で耐久性に優れたコンクリートを用いることが重要であり，さらに腐食の発生のメカニズム，進展に与える各要因について正しく把握，理解し，適切な対処を行なうことも極めて重要である。

従来，密実なコンクリートを設計するためには，単位水量，あるいは水結合材比の上限値を

設定してセメントマトリックスを緻密にする，といったマクロレベルでの検討，対処が行なわれてきた．しかし，コンクリートの高性能化，高機能化にともない，配合，使用材料が多様化し，従来の一元的なとらえ方では解釈に困難がともなうようになってきたため，コンクリート中のnm～ μ m単位の細孔構造と物質透過性の関連を明らかにしようとするミクロレベルでの検討が試みられている．

また一方，RC構造物の劣化を誘発，加速させる施工不良を解消するために，構造物の品質が施工時の締固め作業の品質に左右されないことを目指して，高流動コンクリート（締固め不要コンクリート，自己充填コンクリート）が開発され，実構造物への適用例も増加している．高流動コンクリートの配合は，基本的に従来技術の組合せに過ぎないが，その特徴としては，フレッシュ時の流動性の改善，水和熱低減，あるいは硬化後の過剰な強度発現を抑制するために，高炉スラグ微粉末，フライアッシュあるいは石灰石微粉末等の粉体混和材の使用量が大きいことがあげられる．特に，これら混和材は適切に用いれば上記のような効果が得られるのみならず，耐久性の改善効果もあり，セメント使用量の減少にともない，セメント焼成時における大量の二酸化炭素排出が低減されるため，温室効果の抑制にも役立つという面も持ち合わせる材料である．

しかし，これまでコンクリート材料として結合材の主幹をなしてきたポルトランドセメントと比較して，これら混和材のコンクリート材料としての適用に関しては十分明らかであるとは言い難い．したがって，今後これら混和材をさらに積極的に用いてゆくためには，詳細な検討を行い，コンクリートの性状に与える影響について明らかにしてゆく必要があるものと考えられる．

以上から，本研究では高流動コンクリートを用いたRC部材の塩害劣化に着目し，混和材の使用がコンクリートの細孔構造に与える影響について検討を行ない，さらに塩害による部材中の鉄筋腐食の発生，進展に与える影響について調査，検討することを目的とした．

1.2 本論文の構成

本論文は全7章からなる．

第1章「序論」では，本研究の背景と目的を述べた．

第2章「従来の研究」では，高流動コンクリートの特徴，基本物性，石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末がコンクリートの諸物性に与える影響，混和材がコンクリートの細孔構造に与える影響，および細孔構造と強度，物質透過性，耐久性との関係，遷移帯が硬化コンクリートの物性に与える影響，鉄筋腐食に混和材が与える影響，鉄筋腐食の非破壊検査法の原理について既往の研究をとりまとめ，技術の現状について整理を行なった．

第3章「石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末がセメントコンクリートの細孔構造に与える

影響」では，石灰石微粉末が，セメントの初期水和，水和発熱，細孔構造に与える影響について検討し，石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末が，物質透過性に大きな影響を与える骨材周囲の遷移帯の構造に与える影響について検討，考察を行なった．

第4章「高流動コンクリートにおける塩分浸透性と鉄筋防食性能」では，石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートの細孔構造と塩分浸透性，その両者の関係，さらには鉄筋の腐食の進展について検討，考察を行った．また，高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに塩害，中性化が作用した場合の鉄筋防食性能について検討，考察を行なった．

第5章「高流動コンクリートによる断面修復を行なった塩害コンクリート部材の鉄筋腐食特性」では，塩害により劣化したRC部材を，石灰石微粉末を用いた2種類の高流動コンクリートで断面補修したことを想定し，その鉄筋防食性能，再劣化性状，マクロセル腐食の発生，進展について検討，考察を行なった．

第6章「耐久性を考慮した高流動コンクリートの配合設計に関する一提案」では，高流動コンクリート構造物の耐久設計を行なうにあたっての，現状での問題点を指摘し，今後の方向性の提案を行なった．

第7章「結論」では，第3章から第6章で得られた結論を総括し，本研究の結論とした．
以上，研究の流れを図1.1に示す．

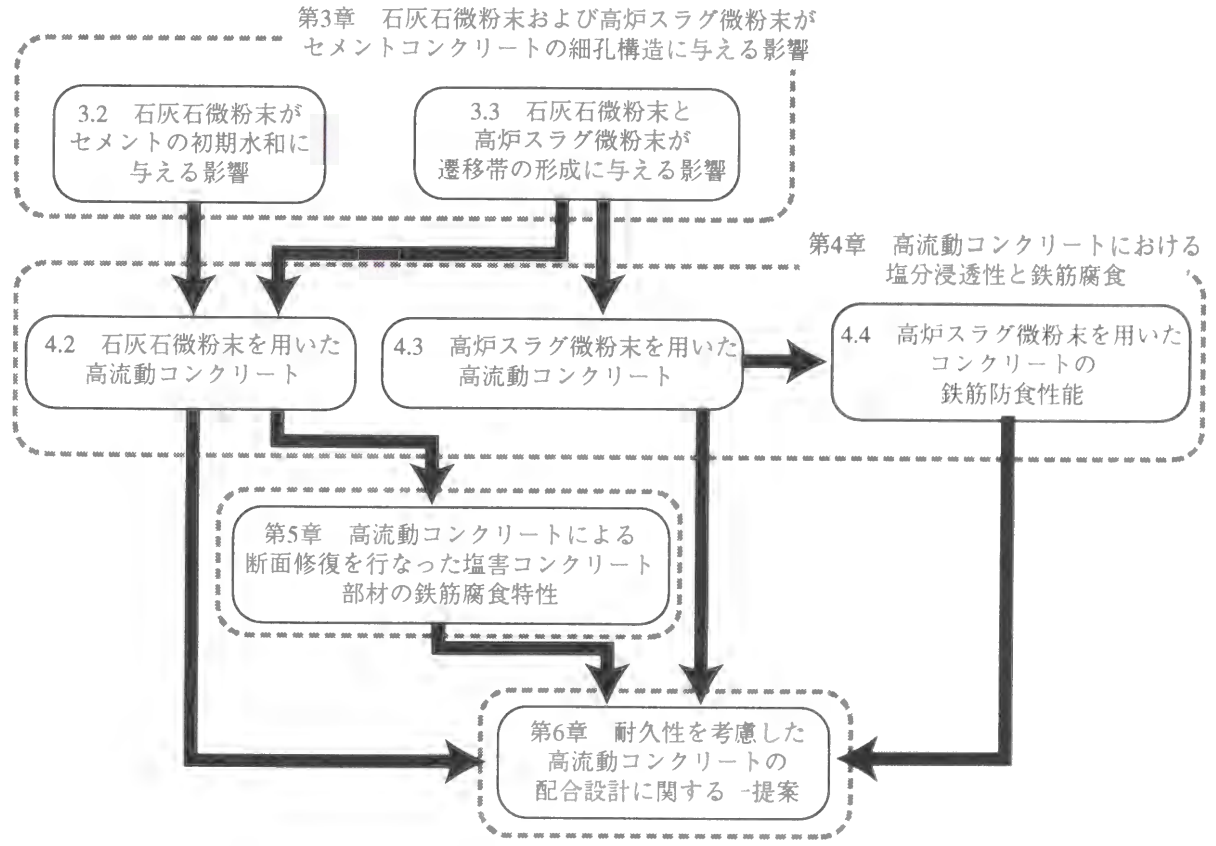


図 1.1 研究の流れ

なお、本論文中の用語に関しては土木学会コンクリート標準示方書にしたがったが、そこに記載のない語句については、以下のように定義する。

石灰石微粉末 主成分が炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）である石灰石微粉末を、比表面積 $2500\text{cm}^2/\text{g}$ （ブレン空気透過法による）以上まで粉砕、または分級した微粉末。本論文では、配合表等において略号Lp（=Limestone powder）で表記する。

結合材 水と反応し、コンクリートの強度発現に寄与する物質を生成するものの総称で、セメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフューム等が含まれる。本論文では、配合表等において略号B（=Binder）で表記する。

粉体 コンクリートの材料のうち、セメントおよびセメントと同程度以上の粉末度をもつものの総称。微粉末ともいう。本論文では、配合表等において略号P（=Powder）で表記する。

また、配合表中の他の略号は、特に断りのないかぎり、以下のものを用いた。
W：水、C：セメント、Sgあるいはggbs：いずれも高炉スラグ微粉末、
S：細骨材、G：粗骨材、SP：高性能AE減水剤、VIS：分離低減剤あるいは増粘剤、
s/a：細骨材率

さらに、本論文では一般に使用されている以下の略記号を化学式にて使用した。
C：CaO、S： SiO_2 、A： Al_2O_3 、F： Fe_2O_3 、H： H_2O 、
 C_3S ： $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 C_2S ： $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 C_3A ： $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 C_4AF ： $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、
C-S-H：CaO、 SiO_2 、 H_2O からなるゲル

第2章

従来の研究

2.1 はじめに

本章においては、本研究に関連する既往の研究、および技術の現状をまとめた。
まず、高流動コンクリートについて、その配合上の特徴、基本物性について述べ、コンクリート用混和材としては比較的新しい材料に分類される石灰石微粉末に関して、その基本的物性、コンクリートに与える影響について、既往の研究をとりまとめた。また高炉スラグ微粉末についても、その性状について整理を行なった。

次に、コンクリートの諸物性と深い関係にあるコンクリートの細孔構造について取り上げ、その強度、耐久性との関係、および遷移帯の形成に混和材が与える影響、遷移帯が物質透過性に与える影響についてまとめた。

さらに、コンクリートの耐久性低下の原因の一つであるRC部材の鉄筋腐食について、高炉スラグ微粉末などの混和材の使用の影響、また、激しい腐食が生じるとされるマクロセル腐食について述べた。

最後に、鉄筋腐食の非破壊検査法の基本原理について取りまとめた。

2.2 高流動コンクリートに関する研究

近年、RC構造物の早期劣化問題が顕在化しているが、このような早期劣化は、締固め不良、材料分離等、適切でない施工によって誘発、加速されるものと考えられる。このような施工不良問題を解決するためには、（1）密実なコンクリートを断面の隅々までゆきわたらせる技術、（2）密実なコンクリートが断面の隅々まで行渡っていることを確認する技術、の確立が急務であると考えられる。このような状況の下で前者のアプローチに基づいて高流動コンクリートが開発され、各機関により研究がなされ、実施工に対する適用例も増加している。

高流動コンクリートとは「フレッシュ時の材料分離抵抗性を損なうことなく流動性を高めたコンクリート」と定義され、狭義では「締固め作業を行なわなくとも、自重のみで型枠の隅々までゆきわたることを目指した」自己充填性を有するコンクリートを指す場合もある。したがって、作業員による施工の善し悪しの影響を受けないために、均質で耐久性に優れたコンクリートであるとされている。さらに構造物の信頼性を向上させるのみならず、振動締固め作業が不要なことから工事現場における省力化、省人化、合理化が可能になり、騒音防止にも大

きな効果がある。

2.2.1 高流動コンクリートの配合上の特徴

高流動コンクリートの自己充填性を実現するために必要とされるレオロジー特性として、高い流動性と材料分離抵抗性があげられるが、両者はコンクリートの性状として本来相反するものであり、従来の配合設計では両立は困難である。

高流動コンクリートでは材料分離抵抗性を損なうことなく流動性、変形性能を向上させるために、高性能AE減水剤を用いることによって見掛けの降伏値を低減している。これは、単位水量の増加は流動性を向上させると同時に材料分離抵抗性を低下させるのに対し、高性能AE減水剤の使用は、材料分離抵抗性に与える影響が、流動性に与える影響と比較して、さほど大きくないためである。また単位水量を小さく保ちブリーディングを抑制することによって、コンクリートの耐久性を低下させないためでもある。一方、材料分離抵抗性を向上させるためには、(1) 単位粉体量を増加させる、(2) 分離低減剤を用いる、という2つの方法がある。このうち(1)を用いたものを「粉体系高流動コンクリート」、(2)を用いたものを「増粘剤系高流動コンクリート」、(1)と(2)を併用したものを「併用系高流動コンクリート」という分類を行なうこともある。

実施工で用いられた高流動コンクリートの単位水量、単位粉体量、粉体種類の統計をFig. 2.1～Fig. 2.3に示す³⁾。高流動コンクリートの配合は非常に多種多様であり、典型的な配合例を示

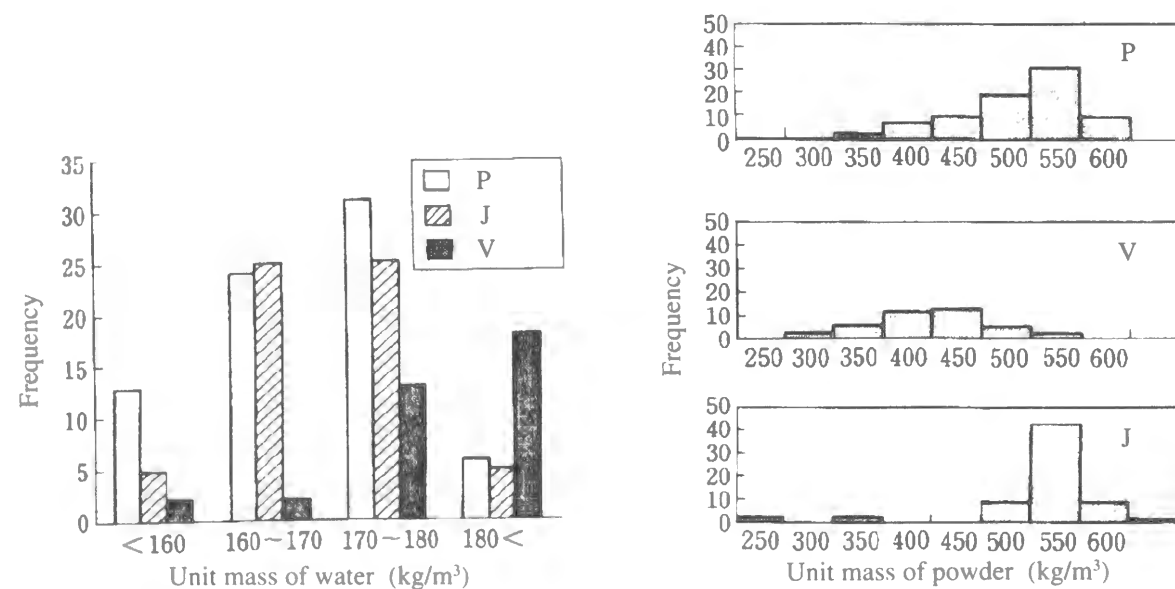


Fig. 2.1 Unit mass of water in self-compacting concrete (kg/m³)³⁾

P : Powder-rich type self-compacting concrete
V : Viscosity agent type self-compacting concrete
J : Powder-rich and with viscosity agent type self-compacting con-

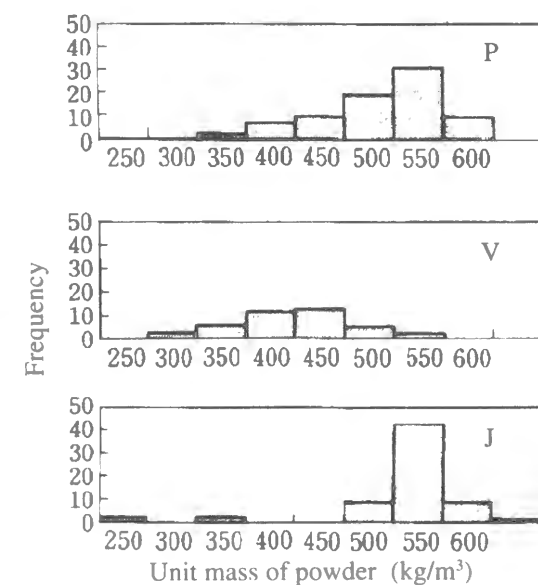
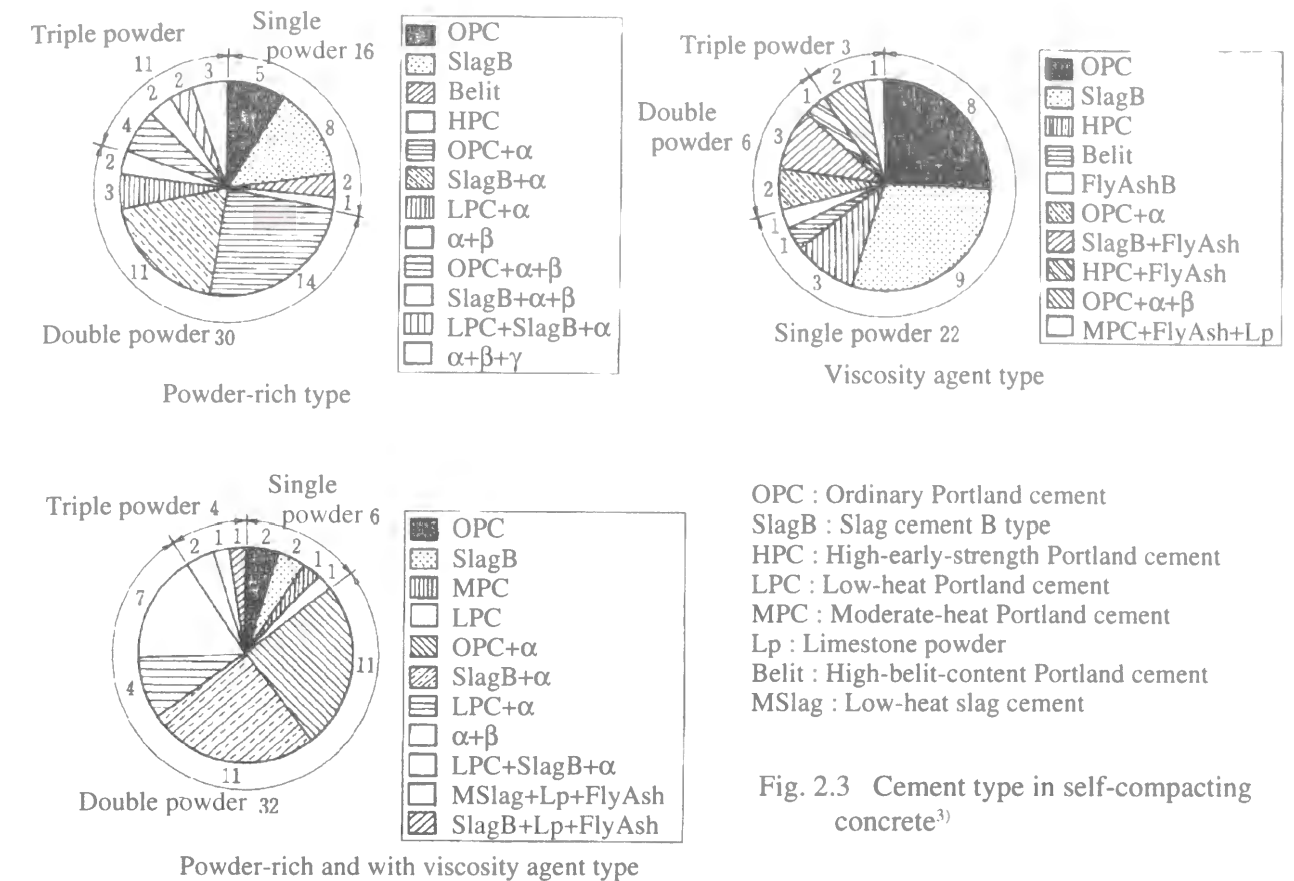


Fig. 2.2 Unit mass of powder in self-compacting concrete (kg/m³)³⁾



OPC : Ordinary Portland cement
SlagB : Slag cement B type
HPC : High-early-strength Portland cement
LPC : Low-heat Portland cement
MPC : Moderate-heat Portland cement
Lp : Limestone powder
Belit : High-belit-content Portland cement
MSlag : Low-heat slag cement

Fig. 2.3 Cement type in self-compacting concrete³⁾

すのは困難ではあるが、粉体系、併用系高流動コンクリートの場合には、ほとんどが単位水量は180kg/m³以下であるのに対し、増粘剤系高流動コンクリートは180kg/m³以上のものも多いという特徴を有する。これは増粘剤本来の性能を安定して発揮させるためには、ある程度以上の増粘剤の添加量が必要になるために、コンクリートの変形性能が若干失われ、材料分離抵抗性も過剰となるために、単位水量を増加させることによって対応しているためである。

また、従来のコンクリートにおいては、結合材としてポルトランド系セメントが使用される場合がほとんどであるのに対し、高流動コンクリートの場合には高炉セメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末等が用いられることが多く、特に、コンクリートの単位粉体量が大きい粉体系、併用系高流動コンクリートの場合にはその傾向が顕著である。これは、フレッシュコンクリートの流動性を高めるために、粉体の粒度分布を改善して降伏値を低減することを目指すとともに、硬化発熱、自己収縮によるひび割れの発生の低減を目的としているためであると考えられる。

また、従来のコンクリートの配合と比較した場合の特徴としては、単位粗骨材量が少ないことがあげられる。Fig. 2.4にその一例を示すが²⁾、粗骨材が高流動コンクリート中に占める容積の割合が、その実績率の50%以下の場合に、優れた鉄筋間透過性、ひいては自己充填性が発揮されるためである²⁾。

A	W	C	S	G	Ordinary Concrete W/C=0.5, Slump=17cm
A	W	C	BS	F	Self-compacting Concrete W/(C+BS+F)=0.3 Slump flow=57cm
A	W	C	S	G	Antiwashout Underwater Concrete W/C=0.5, Slump flow=45cm

A : Air, W : Water, S : Fine aggregate, G : Coarse aggregate, C : Ordinary Portland cement, BS : Ground granulated blast furnace slag, F : Fly ash

Fig. 2.4 Compositions of three sorts of concretes²⁾

2.2.2 高流動コンクリートの基本物性

高流動コンクリートの物性上の最大の特徴は、フレッシュ時の自己充填性であるが、ここでは本研究に関係する硬化後の性状について若干述べる。

高流動コンクリートは耐久性は優れているという報告が多いが、それらは実際には低水セメント比であることに起因することが多く、高流動コンクリート本来の特徴である高流動性に起因する特徴に関する研究例は少ない。

高流動コンクリートは、ブリーディングの発生がないか、あっても非常にわずかなため、打継ぎ面に形成されるレイタンスなどの脆弱部が普通コンクリートと比較して著しく少ないことから、打継ぎ部の処理を行わなくとも、打継ぎ処理を行った普通コンクリートと同等もしくはそれ以上の一体性を確保できる、と報告されている⁴⁾。またブリーディングの低減により、骨材、鋼材との界面におけるボンドクラックの発生が低減されるため、鉄筋との付着強度は同一強度の普通コンクリートと比較して向上するという報告もある⁵⁾。したがって、高流動コンクリートとすることによって、骨材界面、鉄筋界面が密実で、物質透過抵抗性に優れたコンクリートとなる可能性がある。

2.3 混和材としての石灰石微粉末に関する研究

石灰石、あるいは石灰岩（Limestone）は、もともと焼成して石灰（Lime）を製造し得る岩石に適用された名称で、その主成分は炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）であり、天然には炭酸マグネシウム（ MgCO_3 ）を始めとする不純物を含有する⁶⁾。日本国内の埋蔵量は推定500～600億トンであり、このうち可採粗鉱量は100億トンで、かつ比較的良質な資源であり、年間総生産量は約2億トンである。したがって、資源の乏しいわが国にあっては珍しい豊富な資源の一つである⁶⁾。石灰石の工業用用途は、セメントを最大とし、鉄鋼、ソーダ、生石灰、アルカリ塩、カーバイドやガラス原料、道路舗装、盛土、農業用、排煙脱硫等が約70%を占め、残りの約30%がコンクリート用骨材に用いられている⁵⁾。建設材料用としては、従来よりセメント原料、骨材、アスファルト舗装用フィラーとして用いられてきており、石灰石自身は建設用材料

として馴染みのないものではない。

近年わが国では、コンクリートの流動性改善、水和発熱低減等を目的として、比表面積3000～8000 cm^2/g 程度の石灰石微粉末がコンクリート用混和材として用いられている。しかし、フランスではセメント全体の約30%が石灰石微粉末を20%あるいは35%まで含む複合ポルトランドセメントとして生産され、欧州標準化委員会においてもこれを踏襲する方向で規格化が進んでいるのに対し、わが国では普通ポルトランドセメントに、炭酸カルシウム95%以上を含むセメント製造用石灰石を混合粉碎するか、または微粉末の形で5%まで含むことがJISで認められているのみである。したがって、現在のようにコンクリートに石灰石微粉末を多量に混和して用いることに関しては歴史が浅いため、コンクリートに与える影響については不明な点も多いのが現状である。

石灰石微粉末を混和材として用いる場合には、大きくわけて2通りの使用方法がある⁷⁾。1つは配合中のセメントの量を減じ、その代替として石灰石微粉末を用いる方法である。この場合は全粉体量が一定となる。以下、本論文ではこの場合を石灰石微粉末の「（粉体に対する）内割置換」と呼ぶこととする。もう1つは、結合材料を一定としたうえで骨材の量を減じ、その代替として石灰石微粉末を用いる方法である。以下、本論文ではこの場合を石灰石微粉末の「（結合材あるいはセメントに対する）外割添加」と呼ぶこととする。前者と後者では石灰石微粉末の使用目的が若干異なり、内割置換の場合には主に粉体量を減ずることなく単位セメント量を減じ、水和発熱量を抑制する、あるいは過剰な強度発現を避ける、さらにはセメントと石灰石微粉末を混合することによって粉体全体としての粒度分布を改善し、コンクリートの流動性を高めることをあげることができる。外割添加の場合には、細骨材の微粒分を石灰石微粉末によって補うことによって、ワーカビリティを改善、あるいはブリーディングを低減することを目的としている。

2.3.1 石灰石微粉末が強度に与える影響

石灰石微粉末をセメント用混和材として用いた場合に、強度が若干向上することは比較的早くから知られ、研究の対象にもされてきた。

例えば、A. Danielsは既に1948年に石灰石粉末がコンクリート強度を改善することを発表している⁸⁾。わが国における系統的な研究は山崎によるもの⁹⁾が最初で、プレーン比表面積3430 cm^2/g の石灰石微粉末の粉体に対する内割置換、セメントに対する外割添加が強度に与える影響について検討を行い、それぞれFig. 2.5, Fig. 2.6に示す様な結果を得ている。それによると、特に石灰石微粉末を外割添加で用いた場合にはその強度向上効果は顕著で、材令7日の時点では潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末、ポゾラン反応性を有するフライアッシュを同量添加して用いた場合よりも強度が大きいという結果を得ている。

同様に、Sorokaらは、石灰石微粉末（プレーン比表面積9520 cm^2/g ）、およびポゾラン質の

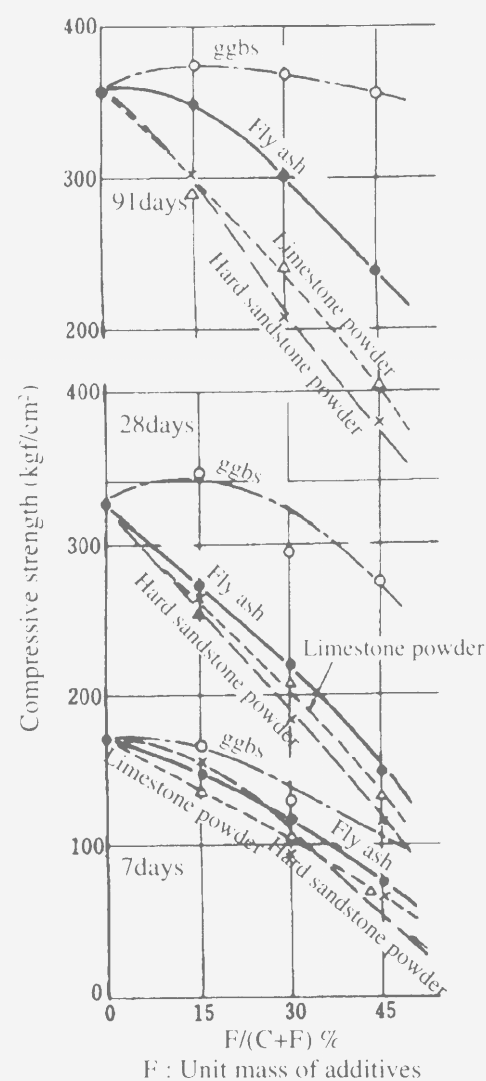


Fig. 2.5 Compressive strength of concrete with limestone powder replaced to cement (Unit mass of powder : 191kg/m³)⁹⁾

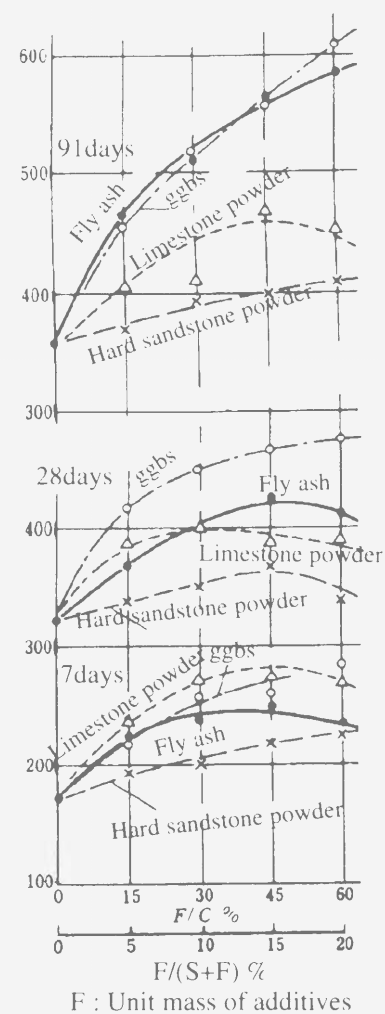


Fig. 2.6 Compressive strength of concrete with limestone powder replaced to aggregate (Unit mass of cement : 191kg/m³)⁹⁾

scoria粉末（鉱滓，ブレン比表面積5220cm²/g）とトラス（火山灰，ブレン比表面積4650cm²/g）を粉体に対して内割で置換したモルタルの圧縮強度についてFig. 2.7のような結果を得ており¹⁰⁾、石灰石微粉末を用いた場合には、やはり強度が向上するという結果を得ている。

両者の研究結果に共通するのは、石灰石微粉末の強度向上効果が、特に材令初期において顕著であり、材令28日の時点ではその効果の大部分が失われているという点である。

また平田らは、石灰石微粉末を中庸熱ポルトランドセメントに対して外割で添加した場合の強度を、高流動コンクリートも含めて検討を行っている¹¹⁾。その結果Fig. 2.8に示すように、水セメント比が異なっても石灰石微粉末の外割添加率が同じなら、圧縮強度はほぼ同様に向上するという結果を得ている。

その他ここに挙げた以外にも多くの研究例があるが^{12)~15)}、おおむね石灰石微粉末を結合材

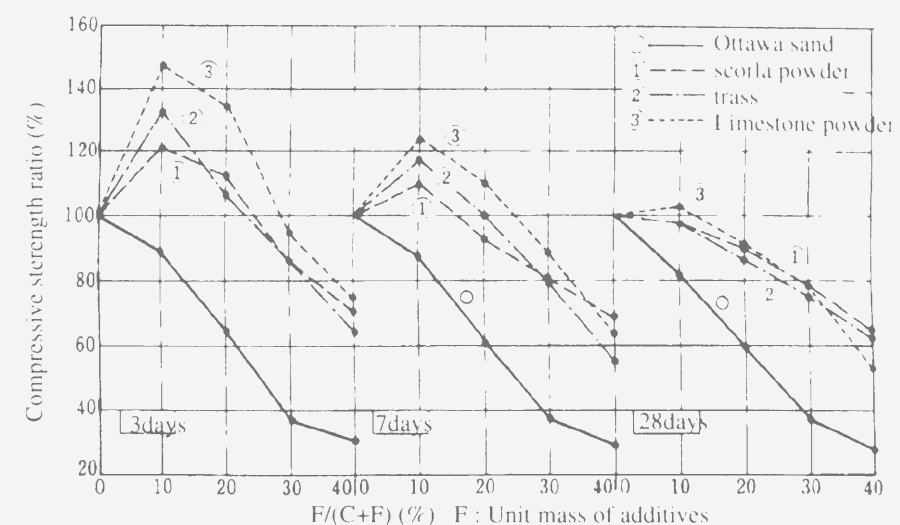


Fig. 2.7 Relationship between compressive strength ratio and replacement ratio of additive to powder (Unit mass of powder=const.)¹⁰⁾

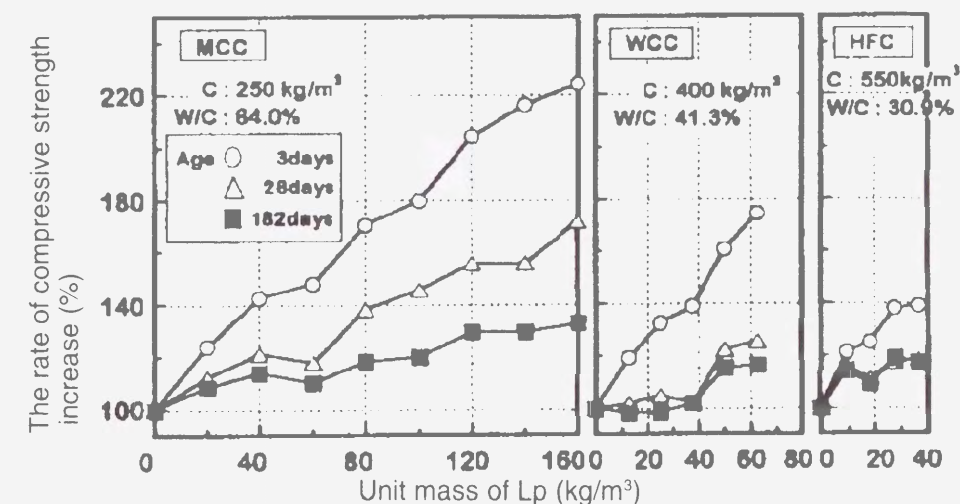


Fig. 2.8 Effect of limestone powder on increase of compressive strength¹¹⁾

に対して外割添加で用いた場合には、特に材令初期において強度が向上するという結果のものが多く、

2.3.2 石灰石微粉末がセメントの水和に与える影響

上記のように石灰石微粉末の強度向上効果については古くから広く知られているが、石灰石微粉末がセメントの水和に与える影響については、諸説あり、まだ評価が定まっていないのが現状である。

例えば、前記の山崎は、石灰石微粉末などの使用により、セメント粒子のブロック中に石灰石微粉末が入り、水和物の析出できる部分が増加してセメントの水和が増大するという微粉末効果のために、セメントの水和率が上昇し強度が向上としている。また後藤らも、エーラ

イト (C_3A) の析出する粉体面積が増加するために、セメントの水和が促進されると考察している¹⁶⁾。

しかし、**Fig. 2.9**に示すように¹⁷⁾、安定なフッ化カルシウムを混和材として用いた場合には、石灰石微粉末を用いた場合とは異なる強度増進効果が得られているため、石灰石微粉末による強度増進は微粉末効果のみからは説明できない。

石灰石微粉末がセメント中のアルミネート相 (C_3A) と反応することによりモノカーボネート ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$) が生成することは、多くの研究者によって指摘されている¹⁸⁾。例えば坂井らは、アルミネート相と石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) の共存下に石灰石微粉末を混和した場合の、水和反応に伴う相組成の変化を**Fig. 2.10**のように示している¹⁹⁾。それによると石灰石起源の炭酸イオン (CO_3^{2-}) がアルミネート相の水和に影響を与え、石灰石微粉末未混和の場合には材令28日の時点ではモノサルフェート ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) が生成物の大部分を占めるのに対し、石灰石微粉末が存在する場合にはエトリンガイト ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) が残存し、モノカーボネート ($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$) も生成されている。またJamborらは、石灰石微粉末（ブレン比表面積 $2483cm^2/g$ ）と C_3A の混和比率を変えて水和させたところ、材令28日で29.1MPaの圧縮強度が得られたとしている²⁰⁾。通常アルミネート相水和物の圧縮強度は10MPa以下である²¹⁾のに対して、非常に大きな値が得られており、Ramachandranらは電子顕微鏡による観察から、アルミネート相が単独で存在した場合の水和物は球状あるいは多面体状になっているのに対し、石灰石微粉末の存在下では板状の水和物が絡み合って存在するために、圧縮強度が向上すると報告している²²⁾。

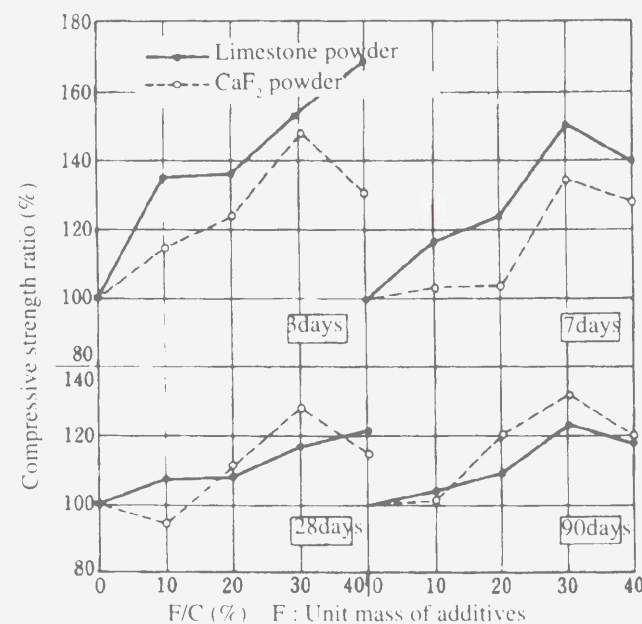


Fig. 2.9 Effect of addition of additives on the compressive strength ratio of additives ¹⁷⁾
(Unit mass of cement= const.)

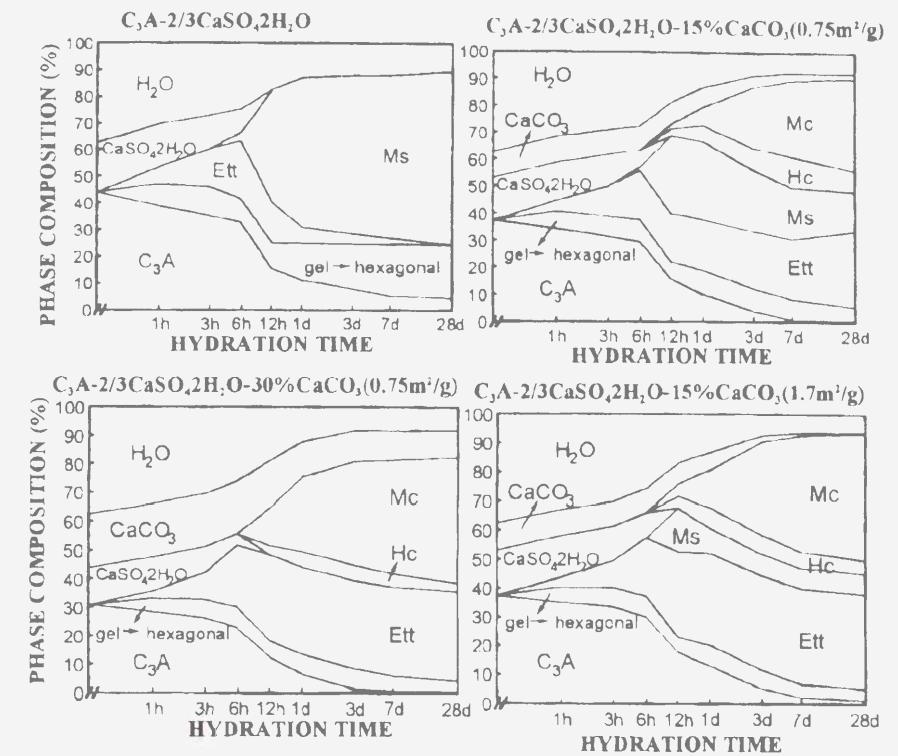


Fig. 2.10 Hydration of $C_3A-CaCO_3 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ ¹⁹⁾

2.3.3 石灰石微粉末を用いたコンクリートの性状

既に述べたように、わが国における混和材としての石灰石微粉末の使用目的は、主に施工性の改善、水和発熱量の低減、ブリーディングの低減である。

特に高流動コンクリートの開発により²⁾、石灰石微粉末の混和材としての利用が加速された。石灰石微粉末を高流動コンクリートに用いる理由は、材料分離抵抗性をコンクリートに付与する目的で、単位粉体量を大きくする必要があり、発熱量が小さい石灰石微粉末を粉体に対して内割置換することによって、水和発熱量を低減すること、フレッシュコンクリートの変形性能を高めるために粒度分布の異なる石灰石微粉末をセメントに混和し、降伏値の低減をはかることがあげられる。

吉野は石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートのレオロジー定数の検討を行い、比表面積の大きな石灰石微粉末を用いた場合の方が、塑性粘度が低下し、流動速度が大きくなったと報告している (**Fig. 2.11**) ²³⁾。これは高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの場合とは異なる傾向で、その理由を**Fig. 2.12**に示すように²³⁾、比表面積の大きな石灰石微粉末の方が粒度分布が広いため、粉体の実績率が減少したためとしている。

石灰石微粉末を用いたコンクリートの硬化後の性状に関する研究例は、強度に関するものを除けば比較的少ないが、石灰石微粉末を粉体に対して内割で置換した場合には、水結合材比の低下にともない、コンクリートの耐久性は低下する。これに対し、既に述べたように、結合材

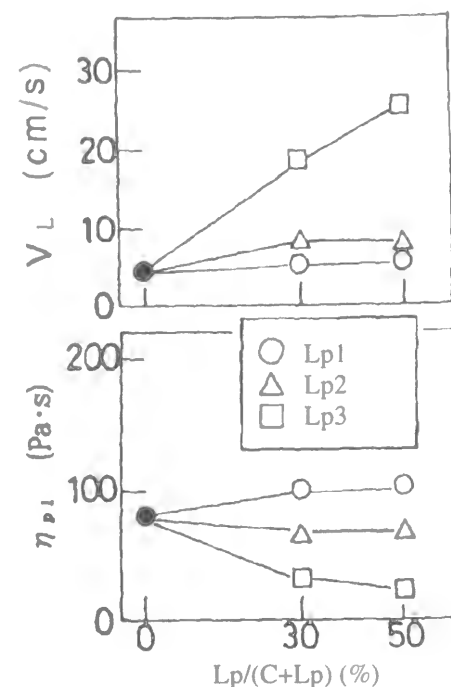


Fig. 2.11 Relationship between flow velocity of concrete (V_L), yield value of mortar (η_{pl}) and replacement ratio of limestone powder (Unit mass of powder : const.)²³⁾

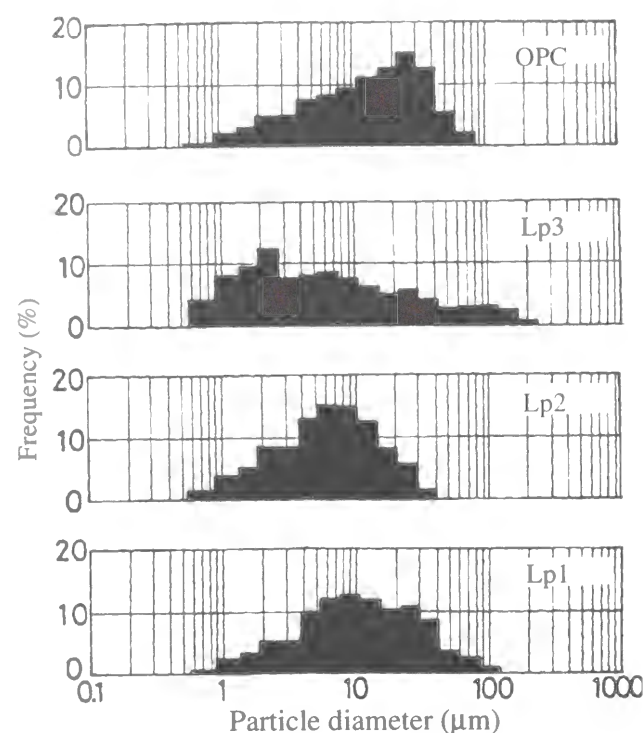


Fig. 2.12 Particle size distribution of limestone powder²³⁾

に対して外割で置換した場合にはセメント単体の場合とは異なる反応が生じて組織が緻密となり、耐久性が若干ではあるが向上することも予想される。渡部らは促進中性化試験を行ない、石灰石微粉末を結合材に対して外割添加で 20kg/m^3 から 150kg/m^3 に増加させると、中性化速度が約10%低下したことを報告している²⁴⁾。ただし、促進中性化試験は比較的材令の初期に開始されるため、特に材令初期において水和が活発に起こる石灰石微粉末混和コンクリートに対しては、有利な結果に出やすいと考えられ、より長期の耐久性についても検討を行う必要があるものと考えられる。

2.4 高炉スラグ微粉末に関する研究

高炉スラグ微粉末とは、「溶鉱炉で銑鉄と同時に生成する高炉スラグを水によって急冷した後、これを乾燥、粉砕したもの、またはこれに石膏を添加したもの」と定義され²⁵⁾、セメントクリンカーと高炉スラグを混合粉砕した高炉セメントも含めば、わが国でもっとも多く使用されているセメント用混和材であるといえる。

高炉スラグ微粉末、あるいは高炉セメントは、高流動コンクリート用の材料として用いられることも多い。これは、コンクリートの単位水量を減らすため、流動性を改善するため、あるいは初期水和発熱を低減するためであると考えられる。

高炉スラグ微粉末の化学成分は、鉄鉱石、コークスの灰、石灰石に由来する SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の4成分で約96%を占め、普通ポルトランドセメントと比較的似通ったものとなっているが、セメントと異なり、単独で水と接触しても水和反応は生じない。しかし、アルカリ刺激剤が存在する場合には、高炉スラグ微粉末のガラスを構成する網目構造体を形成する SiO_2 の鎖状結合が切断され、この網目構造に取り込まれていた CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 などが溶出し、反応が生じる。一旦反応が始まると溶出する成分によって高いpHが維持されて反応が続くので、ポゾラン反応とは区別され、潜在水硬性と呼ばれている²⁶⁾。この潜在水硬性による反応はセメントのエアライト (C_3S) と比較した場合には反応時期が遅く、長く継続するために、一般的に材令初期の発熱の抑制に有効であるとされている。したがって、同一水結合材比で普通ポルトランドセメント単体の場合と比較すると、初期の強度発現は劣るが、長期材令においては硬化体組織が緻密となり、大きな強度を発現し、良好な耐久性を有することが多い。

しかし、高炉スラグ微粉末は普通ポルトランドセメントと比較して活性化エネルギーが大きいため、その反応は養生の影響を大きく受ける。特に初期に乾燥、低温にさらされた場合には、それ以降に十分な養生を行なっても反応の進行が停滞するため、とりわけ初期の養生が重要であるとされている²⁷⁾。また上記の化学成分以外にも多種類の成分が含まれており、それらの相互作用も含めた反応、およびセメントとの相互作用によって、全体としては非常に複雑な反応が生じ、ポルトランドセメント単体の場合と比較すれば明らかでない点も多い。

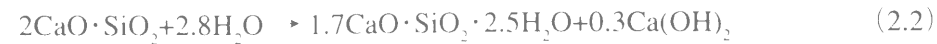
また、硬化体のpHはポルトランドセメント単体の場合と比較して若干低下し、普通ポルトランドセメントをアルカリの供給源として考えると、計算上は普通ポルトランドセメントの70%まで高炉スラグ微粉末で置換しても高炉スラグ微粉末の完全活性化が可能であるとされている²⁸⁾が、高流動コンクリートの場合にはそれ以上の割合で高炉スラグ微粉末を用いることもある。その場合には余剰分の高炉スラグ微粉末は結合材として見なさない。

高炉スラグ微粉末を用いた硬化コンクリートの耐久性に関する従来の知見は、次節以降で述べる。

2.5 細孔構造に関する研究

コンクリートの細孔構造はコンクリートの物性を決定するもっとも重要な要因の一つである。

ポルトランドセメントの主成分は、エアライト (C_3S)、ビーライト (C_2S)、アルミネート相 (C_3A) およびフェライト相 (C_4AF) であり、これに瞬結を防ぐための石膏が2%程度添加されている。これらの水和物のうち、構造体としてのセメントマトリックスの性状を大きく左右するのは、 C_3S および C_2S の水和によって生じるC-S-Hであり、その生成反応は以下の通りである。



一部のC-S-Hはもともと水が占めていた空間に析出するが、この空間は完全に埋められるのではなく、C-S-Hゲル粒子間に空隙が残存する。この空間は毛細管空隙と呼ばれ、その空隙径は3nm～2mm程度である（**Fig. 2.13**）²⁹⁾。また、C-S-Hゲル自身も密実ではなく、3nm以下のゲル空隙とよばれる空間が存在する（**Fig. 2.14**）³⁰⁾。このうち、コンクリートの性状と密接な関係があるのは毛細管空隙である。

そこで本節ではセメントマトリックス部分の細孔構造と、コンクリートも含む各種セメント系材料の強度、物質透過性との関係について、既往の研究を整理することとする。

2.5.1 細孔量と強度の関係

空隙と強度の関係については、古くから論じられており、例えばM. Feretは1896年にコンクリートの強度が、

$$S = K \left(\frac{c}{c+e+a} \right)^2 \quad (2.3)$$

S : コンクリートの強度 (N/mm²)
 c, e, a : それぞれセメント、水、空気の絶対容積 (m³/m³)
 K : 定数 (N/mm²)

となることを報告している³¹⁾。

それに対し、上記のようなセメント硬化体の構造が明らかになるにつれ、より詳細な関係式が提案された。

Ryshkewitchは、実験値から細孔率のみをパラメータとした、セメント硬化体を含む焼結体の強度推定式を提案した³²⁾。

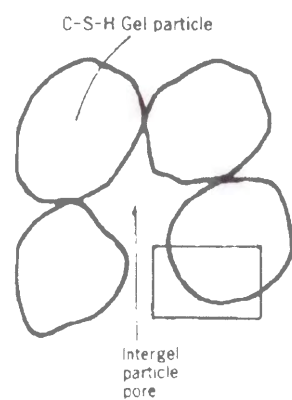


Fig. 2.13 Pore among C-S-H gel particles²⁹⁾

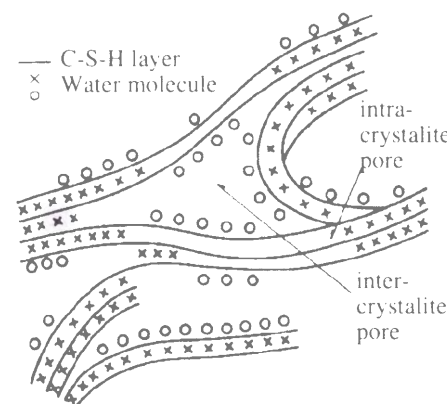


Fig. 2.14 Inside of C-S-H gel particle³⁰⁾

$$F_c = F_0 \exp(-bP) \quad (2.4)$$

F_c : 多孔体の圧縮強度 (N/mm²)
 F_0 : 空隙率が0のときの圧縮強度 (N/mm²)
 P : 空隙率
 b : 定数

またJamborは、硬化セメントペーストの平均細孔径から圧縮強度の推定を行なっている³³⁾。

$$F_c = ba^D \quad (a < 1, b > 0) \quad (2.5)$$

F_c : 硬化セメントペーストの圧縮強度 (N/mm²)
 D : 平均細孔径 (対数, log(mm))
 a : 定数
 b : 定数

これらの式は、材令、養生、使用材料によって必ずしも強度の実測値と一致しないため、羽原は空隙がすべてセメントペースト中に存在し、さらに、毛細管空隙のうちでも比較的粗大な50nm以上の細孔量に強度が依存すると考え、以下の式を提案した³⁴⁾。

$$F_c = 67.62 - 1.6856V_{50.2} \quad (2.6)$$

F_c : 硬化セメント系材料の圧縮強度 (N/mm²)
 $V_{50.2}$: セメントペーストマトリックス中の50nmから2μmの細孔量 (cc/g)

この場合には、粗大な毛細管空隙量のみを対象としているため、細孔径と細孔量の両者が考慮されていることになる（**Fig. 2.15**）³⁴⁾。ただし、羽原の式では、低水セメント比で圧縮強度が67.62MPa以上となる場合には用いることができない。

吉野らはこれらの提案式の問題点を踏まえたうえで、細孔径、細孔量を考慮した強度-細孔量関係式を提案している（**Fig. 2.16**）³⁵⁾。

$$\log F_c = -0.0128V - 0.286 \log(M_r) + C \quad (2.7)$$

F_c : 硬化セメント系材料の圧縮強度 (N/mm²)
 V : セメントペーストマトリックス中の細孔量 (cc/g)
 M_r : 3.16nmから56μmの径の空隙の中央値となる空隙径 (Å)
 C : 定数 (log(N/mm²))

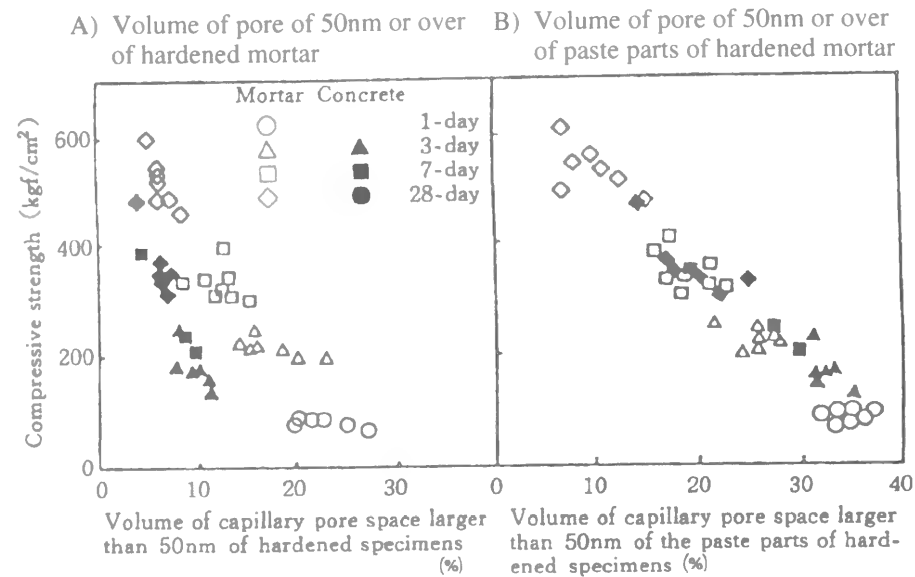


Fig. 2.15 Relationship between capillary pore volume larger than 50nm and compressive strength of hardened mortar and concrete³⁴⁾

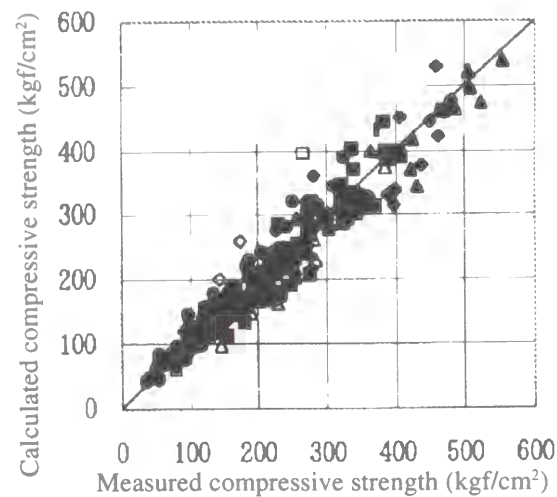


Fig. 2.16 Relationship between measured compressive strength and calculated compressive strength from pore volume³⁵⁾

しかし、混合セメントを用いた場合には空隙構造と強度の関係がポルトランドセメントとは異なることが指摘されており、上記の羽原も高炉セメントの場合には50nmではなく、20nmをしきい値として用いているため³⁶⁾、混合セメント、混和材の影響については今後定量化を行なう必要があるものと思われる。

2.5.2 細孔量と物質透過性、耐久性との関係

強度のみならず、コンクリートの物質透過性も細孔構造と密接な関係にある。コンクリート中の鋼材は、本来コンクリート中の高いアルカリ雰囲気によって不動態被膜を形成し、腐食が

ら保護されている。しかし、コンクリート中に炭酸ガス、あるいは塩化物イオンが浸透することによって鋼材の不動態被膜が破壊され、容易に鋼材に腐食が生ずる環境となり、鉄筋コンクリートの耐久性は失われる。したがって、これらの物質の進入、さらに鋼材の腐食反応に必要な酸素と水の供給を防ぐために、密実なコンクリートとすることが耐久性設計上非常に重要である。

細孔量とイオン透過性の関係は、羽原、内川らの研究が詳しい³⁴⁾³⁷⁾³⁸⁾。その一部を要約すると、

- (1) 塩化物イオン、ナトリウムイオンともにセメントペースト中の拡散係数はその空隙率に依存する (Fig. 2.17)³⁸⁾。
- (2) セメントペースト、モルタルおよびコンクリート中のナトリウムイオンの拡散係数と50nm以上の細孔量との間には高い相関があるが、水セメント比およびセメントの種類によるばらつきは大きい (Fig. 2.18)³⁴⁾。
- (3) 高炉セメントおよびフライアッシュセメントを用いた場合には、細孔量の割にイオンの拡散係数は小さくなる。

ここで、塩化物イオンとナトリウムイオンの拡散係数が異なるのは、イオンの大きさの違いに加え、セメント硬化体が電気陰性半透過膜的性質を有し、水和物が示す表面電位のために陰イオンは入りやすく、陽イオンは入りにくいためであると考えられている³⁹⁾。

また、透水性および透気性についても、一定径以上の細孔量と関係が深いことが報告されている⁴⁰⁾。

しかし、塩化物イオン、炭酸ガスは実際にはセメント硬化体と反応しながら内部へと進入するため、セメント硬化体の化学組成の影響も受ける⁴¹⁾。またイオンは細孔中の水の中を拡散

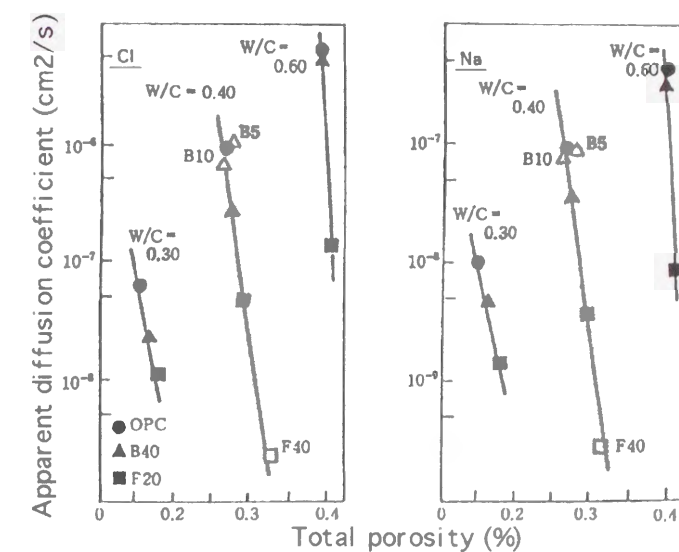


Fig. 2.17 Relationship between total porosity and diffusion coefficient of Cl^- and Na^+ ion³⁸⁾

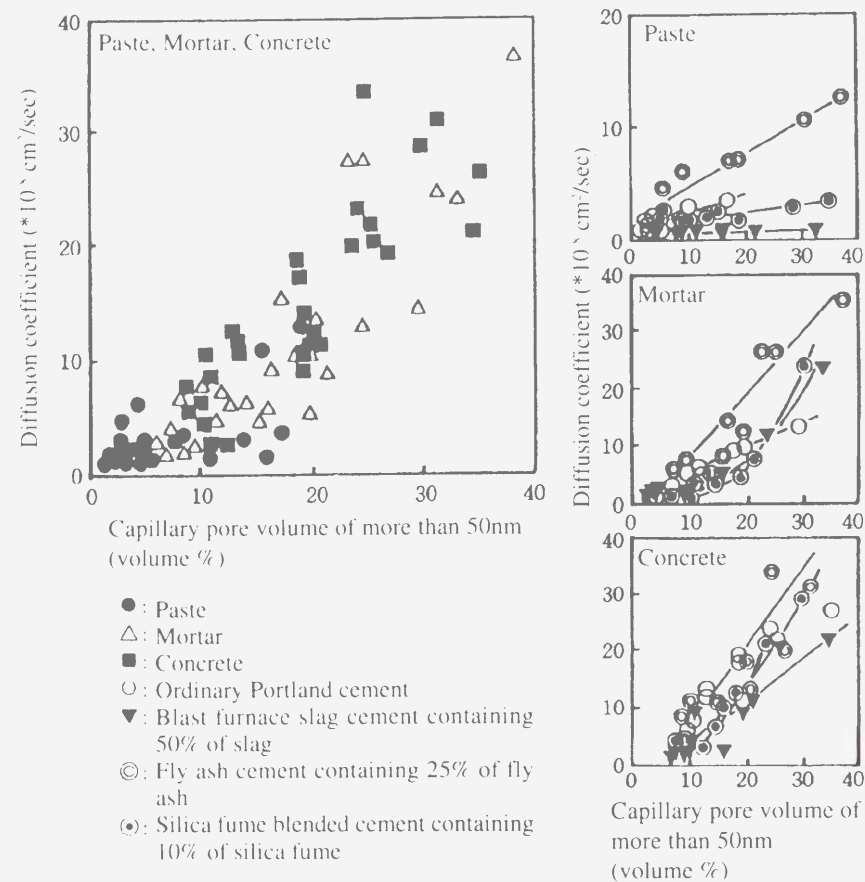


Fig. 2.18 Relationship between capillary pore volume over 50nm and apparent diffusion coefficient of Na^+ ion³⁴⁾

し、さらに、コンクリートへの吸水とともに供試体内部へと移動するイオンの存在も無視できないために、コンクリートの湿潤状態の影響も大きいものと考えられる。

佐伯はセメントの水和の進行、供試体の含水率をパラメータとし、中性化の進行、それにもなう細孔構造および強度の変化の予測式を提案している⁴²⁾。それによると、気体である炭酸ガスはコンクリートの細孔中の気相部分を移動するため、その拡散および中性化の進行は、コンクリートの湿潤状態に大きく影響を受けるとしている。

2.5.3 遷移帯の影響

コンクリート中の骨材に隣接する領域のセメントペーストは他の領域と異なり、組織が粗で空隙に富んでおり、この部分は遷移帯 (transition zone あるいは interfacial transition zone) と呼ばれている。

遷移帯の構造に関してはFig. 2.19に示すような仮説がある⁴³⁾。いずれも、骨材近傍に平板状の水酸化カルシウム結晶が析出し、それらの結晶間は水和生成物によって完全には充填されていない。したがってこの領域には、他のセメントペースト部 (バルク部) と比較すると、粗大な毛細管空隙が多量に存在することが知られている。このような領域が生成されるのは、以下

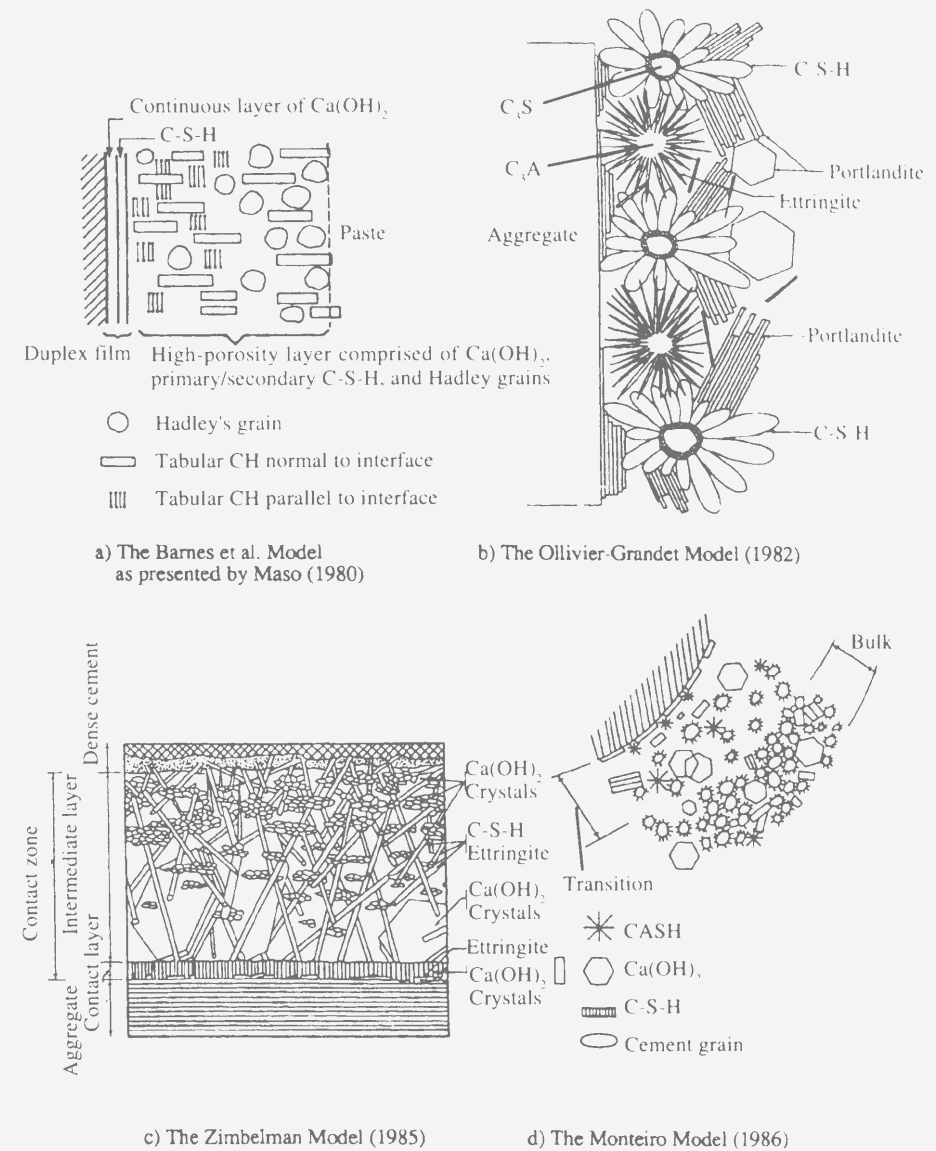


Fig. 2.19 Various models of the interfacial transition zone⁴³⁾

のようなプロセスによると考えられている⁴⁴⁾。

- (1) 骨材周辺の水膜に妨げられて、あるいはセメント粒子が骨材壁面部において最密状態にならない壁効果により、骨材近傍が粗になる。
- (2) この部分にイオンの濃度勾配が生じる。
- (3) アルミネート相と石こうの反応によって、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、硫酸イオンが放出され、濃度勾配により骨材近傍に移動する。
- (4) ただし、エーライトとビーライトの水和反応はこの時点ではまだ生じていないので、 $\text{SiO}(\text{OH})_n$ イオンは他のイオンのようには移動しない。またカルシウムイオンと比較して移動度が小さい。
- (5) その結果として、骨材近傍には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、エトリンガイトが生成しやすくなる。

このようにして形成された遷移帯は、ポルトランドセメントの場合、材令が経過してもC-S-H水和物によって充填されることはあまりなく、したがって構造上、あるいは物質透過に対して抵抗するうえでの欠陥となる。前項で述べた物質透過に大きな影響を与える数十nm以上の毛細管空隙は、この遷移帯に集中して存在している。

しかし、結合材に潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末、ポゾラン反応性を有するフライアッシュ、シリカフュームを含む場合には、ポルトランドセメントの場合と異なり、遷移帯は材令の経過とともに水和物によって充填される傾向にある⁴⁵⁾⁴⁶⁾。

久田はモルタルの細骨材量を0（すなわちセメントペースト）から次第に増加させ、その供試体に電圧をかけた際の塩化物イオンの移動速度との関係を示している（Fig. 2.20）⁴⁷⁾。それによると骨材量の増加にともない塩化物イオンの移動は生じやすくなるが、これは粗な遷移帯領域が増加するためであると考えられる。また、S/C（細骨材-セメント比）が0.6～0.8の部分で急激に速度が大きくなっているのは、この部分において骨材同士が接近し、隣接する遷移帯が結合することによってイオンの透過性が大きくなったものと考えられる⁴⁸⁾。したがって、遷移帯の存在が物質透過性に与える影響は大きいものと考えられる。

2.6 コンクリート中の鉄筋腐食に関する研究

本章2.5.2項でも述べたように、コンクリート中の鋼材は、本来コンクリート中の高いアルカリ雰囲気によって表面に不動態被膜を形成し、腐食から保護されている。しかし、その防食対策が十分でないと、鉄筋に腐食が生じ、かぶりコンクリートの剥離、部材の耐力力の低下に至る。

コンクリート中における鋼材の腐食反応は、一般に次式のようになる。

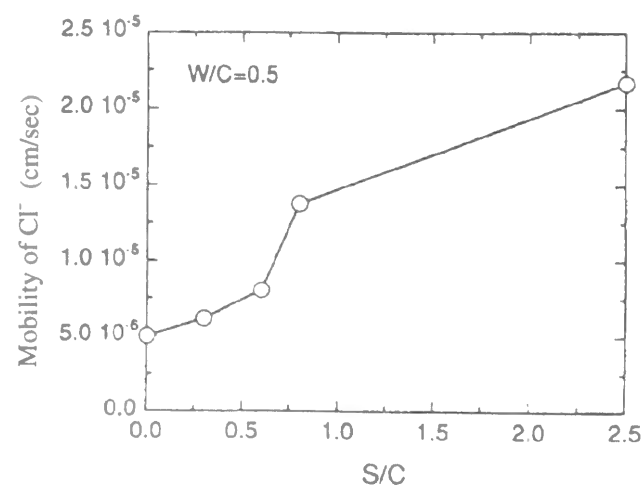


Fig. 2.20 Relationship between sand-cement ratio (S/C) and mobility of Cl⁻⁴⁷⁾



ただし、コンクリート中のアルカリ雰囲気が保たれている間は、Fig. 2.21⁴⁹⁾の電位-pH図に示すように、不動態が鉄筋表面に形成され、腐食は生じない。しかし、中性化によってコンクリートのアルカリ性が低下すると、腐食が生じる。また、不動態被膜は鋼材表面に緻密な酸化被膜が生じることによって存在しているが、塩化物イオン等のアニオンは鋼材表面に特異吸着し、不動態被膜は破壊される⁵⁰⁾。したがって塩分存在下での電位-pH関係は上記のものと異なり、腐食が生じやすくなる（Fig. 2.21）⁴⁹⁾。

また、電位-pH図が腐食の有無を表すのに対し、腐食速度は分極曲線で説明されることが多い。Fig. 2.22に鉄筋の理想化されたアノード分極曲線とカソード分極曲線を示す⁵⁰⁾が、両者が交わる部分の電位が自然電位となり、その時の電流量が腐食電流量、すなわち腐食速度である。この図からもわかるように、塩化物イオンの存在およびカソード反応によって消費される酸素の量によって腐食速度は左右される⁵¹⁾。

2.6.1 混和材の影響

コンクリート中の鋼材の腐食について、その発生に関しては塩化物イオンあるいは炭酸ガスの浸透性、腐食が発生して以降の腐食速度に関してはカソード反応で消費される水と酸素の浸透性および電気抵抗によって律速されるため、結局コンクリートの緻密さが重要となる。したがって、コンクリートの配合が腐食の発生、進展を大きく左右することになる。

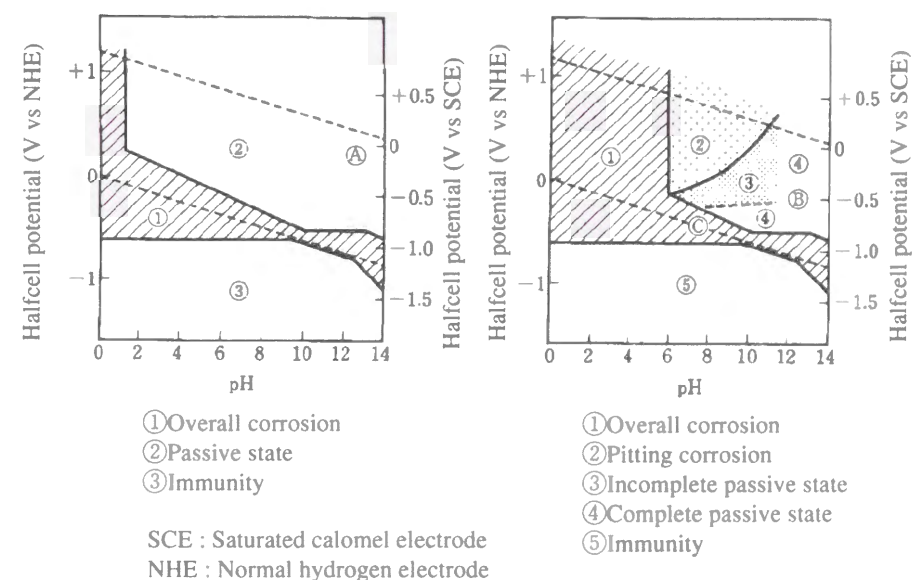


Fig. 2.21 Relationship between halfcell potential of steel and pH (Left : Cl⁻=0ppm, Right : Cl⁻=355ppm)⁴⁹⁾

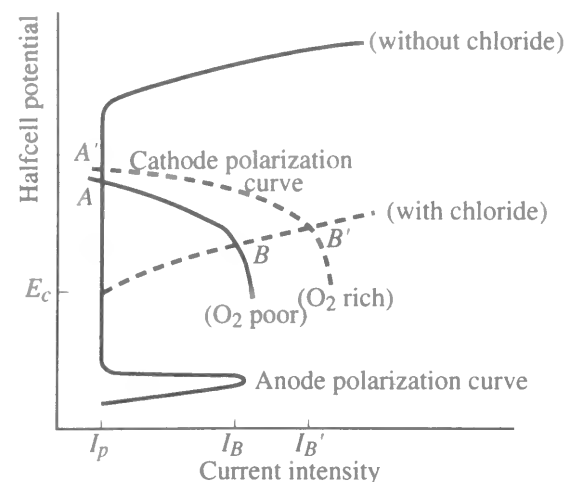


Fig. 2.22 Relationship between corrosion current intensity and the polarization of steel⁵⁰⁾

鉄筋防食上、水結合材比が低いコンクリートを用いることが重要であることはいうまでもないが、混和材の使用によっても鉄筋の腐食性状が異なることが報告されている。例えば福手らは干満帯を模した海水循環水槽に供試体を20年間暴露し、部材中の鉄筋腐食状況の調査を行っている⁵²⁾。その結果、普通ポルトランドセメントを始めとする各種ポルトランドセメントを用いた配合においては、いずれも鉄筋の腐食が認められ、ほとんどの供試体でかぶりコンクリートのひび割れ、剥離が認められたのに対し、高炉セメントB種を用いた場合には、ほとんど鉄筋の腐食が認められず、高炉セメントの鉄筋防食性能が優れていると報告している。同様の報告は多く⁵³⁾、一般に塩害環境下においては高炉セメント、あるいは高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは塩害に対して鉄筋防食性能に優れているとされている。

しかし一方、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、塩分浸透性が小さいにもかかわらず、鉄筋に腐食が生じたとの報告もある⁵⁴⁾。したがって、混和材を用いたコンクリートの鉄筋防食性能は、単に物質透過抵抗性からのみで判断できるものではなく、ポルトランドセメントとの水和物との化学組成の相違も考慮し、塩分固定能力、pHの低下等も検討する必要がある。

中性化による鉄筋腐食を考える場合にも同様で、高炉スラグの潜在水硬性、フライアッシュのポゾラン反応性によって細孔溶液中の水酸化物イオン濃度が低下するため、かぶり部分のpHが鉄筋発錆限界以下に達するのが容易になる（Fig. 2.23）⁵⁵⁾。ただし、混和材の使用によって組織が緻密化し、炭酸ガスの透過性が低下する影響も無視できない。

2.6.2 マクロセル腐食

マクロセル腐食とは、腐食反応におけるアノード部とカソード部が離れて存在する形態の腐食のことをいう。マクロセル腐食の場合には、ミクロセル腐食と比較して腐食速度が非常に大きくなることが知られている。マクロセル腐食の例をFig. 2.24⁵⁶⁾、Fig. 2.25⁵⁷⁾に示すが、施工の不手際により生じたコンクリートの密実性のばらつき、ひび割れ、隣接する材料の不適合性、

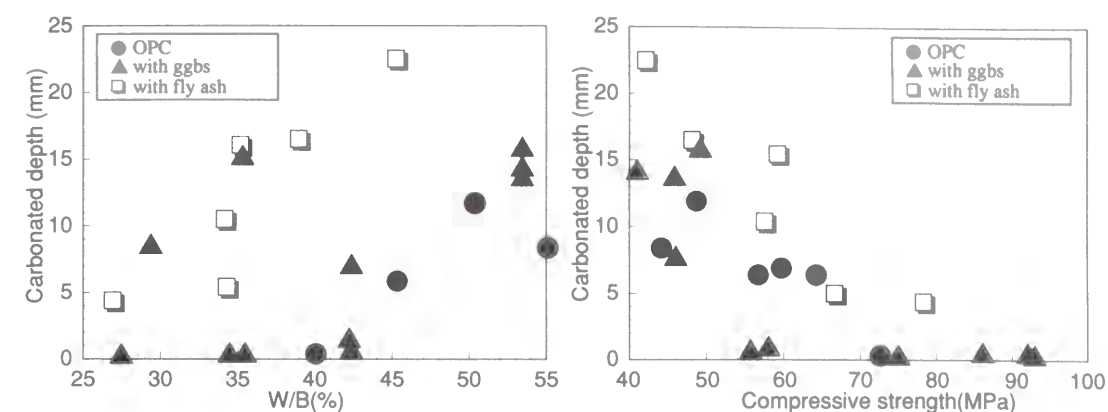


Fig. 2.23 Effect of mineral admixtures on carbonation depth⁵⁵⁾

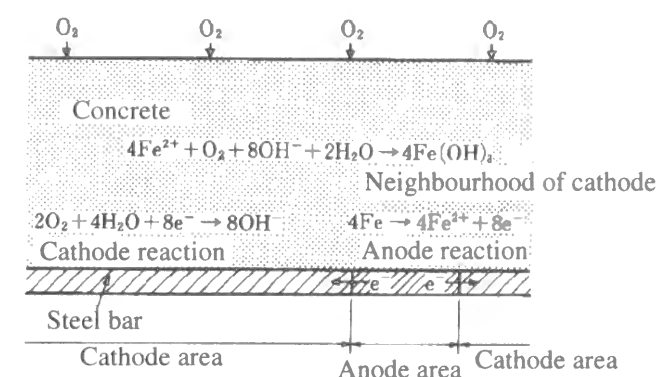


Fig. 2.24 Mechanism of macro-cell corrosion⁵⁶⁾

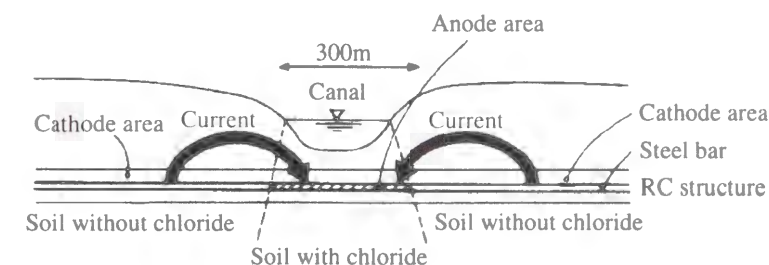


Fig. 2.25 Example of macro-cell corrosion⁵⁷⁾

あるいは環境の相違等にもなる塩分濃度差、あるいは酸素、アルカリ濃度の相違を原因として、濃淡電池や活性－不動態電池などが形成される。

例えば長滝らは、塩害部材の断面修復によって発生するマクロセル腐食について詳細な検討を行い、W/C=30%の密実なコンクリートを用いて断面修復を行なっても、既存部材の塩化物イオン濃度が高ければマクロセル腐食が生じることを明らかにしている⁵⁸⁾。また様々な電気化学的な不適合性によるマクロセル腐食の発生に関しては文献51)に詳しい。

2.7 鉄筋腐食の非破壊検査法の原理

コンクリート構造物中の鋼材に腐食が生じた場合、外観上はまずひび割れの発生という形で

現れるのが一般的である。Fig. 2.26に鉄筋の腐食度と構造物の健全度あるいは劣化度との関係を示すが⁵⁹⁾、鉄筋の腐食による軸方向ひび割れが発生した時点では、耐荷力の低下はほとんど見られない。しかし、ひび割れ発生以降は鉄筋の腐食速度は加速し、構造物の耐荷性の低下も顕著になる。さらに、劣化の進行にともない補修対策もより困難になる。

したがって、コンクリート構造物の維持管理を行なううえで、コンクリート構造物中の鋼材の腐食状況を早期から把握し、その結果を反映させた対策を行なうことが重要であると考えられる。

鉄筋腐食の非破壊検査法には、様々なものが現在までに検討されている⁶⁰⁾。なかでも、式(2.8)，(2.9)に示したように、鉄筋の腐食は電荷の移動をとまなう電気化学反応であるため(Fig. 2.27)⁶⁰⁾、電気化学的手法が有効であると考えられる。

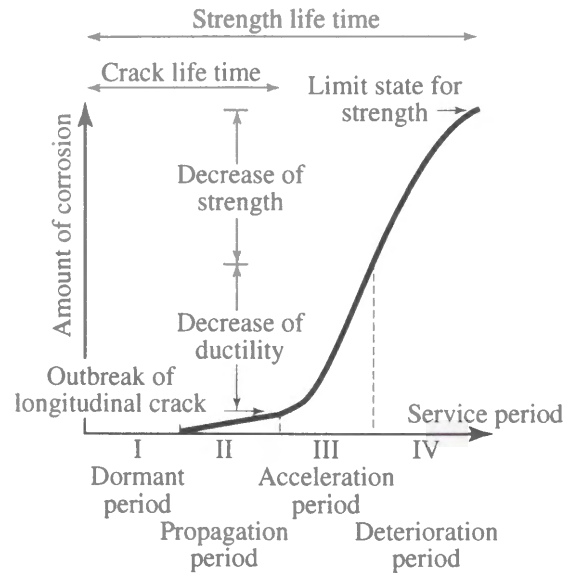


Fig. 2.26 Deterioration model for RC structure damaged by chloride induced corrosion⁵⁹⁾

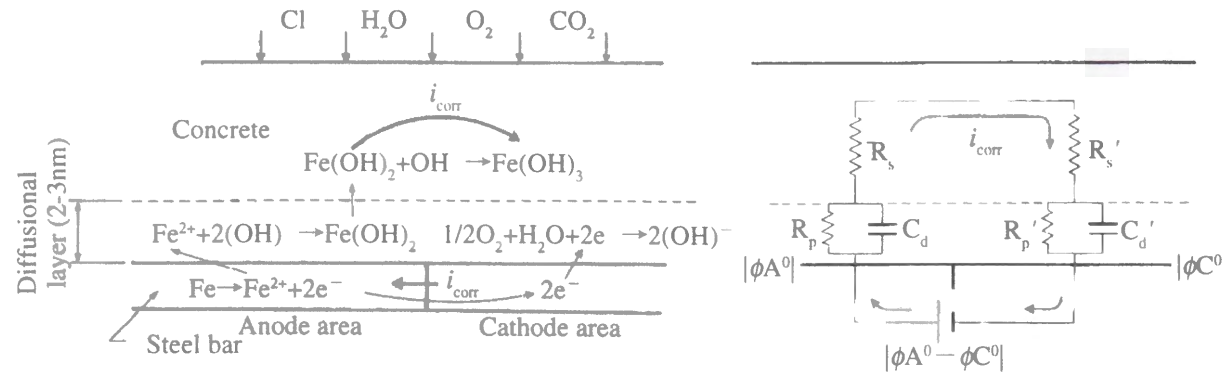


Fig. 2.27 Steel corrosion in concrete and its electric model⁶⁰⁾

2.7.1 自然電位法

自然電位法は簡便で、現在もっとも広く用いられている方法である。

自然電位とは、その金属が有している電位のことで、その金属が置かれている環境によって変化し⁶¹⁾、Fig. 2.21⁴⁹⁾に示したように、鉄筋の腐食は電位と密接な関係があるので、これを利用して腐食の有無を判定する手法である。わが国でも広く用いられている鋼材の腐食判定規準 ASTM C 876においては、以下のように定められている⁶²⁾。

鉄筋の自然電位E (vs 飽和塩化銀電極) に対して	
$-90\text{mV} < E$: 95%の確率で腐食
$-240\text{mV} \leq E \leq -90\text{mV}$: 不確定
$E < -240\text{mV}$: 95%の確率で健全

ただし、自然電位の測定値はかぶりコンクリートの含水率、W/C、照合電極のコンクリート表面への接触具合、表面の中性化、劣化による浮きの影響を大きく受けるため、測定値を補正することによって、より正確な値を得ることが可能である⁶³⁾。

また、自然電位そのものからは腐食の有無の判定しか行なえないが、小山ら、大津らのように自然電位の測定結果から、鉄筋表面における真の自然電位の分布を逆解析によって求め、腐食量の算出を試みている例もある⁶⁴⁾⁶⁵⁾。

2.7.2 分極抵抗法

鉄筋の電位を強制的に変化、すなわち分極させた場合、その電流量と電位の関係はFig. 2.22⁵⁰⁾のようになるが、自然電位近傍では、

$$\Delta i = i_0 \left[\exp \left\{ \frac{\Delta E \alpha_a n_a F}{RT} \right\} - \exp \left\{ -\frac{\Delta E (1 - \alpha_c) n_c F}{RT} \right\} \right] \quad (2.10)$$

Δi :	外部電流 (単位: A)
i_0 :	腐食電流 (単位: A)
ΔE :	過電圧 (単位: V)
α_a, α_c :	アノード, カソードにおける反応の透過係数
n_a, n_c :	アノード, カソードにおける反応の電荷移動数
F :	ファラデー数 (単位: C)
R :	気体定数

なる関係がある⁶⁶⁾。ここで、 ΔE が十分小さい場合には、指数項をTaylor展開して、 $\alpha_a n_a + (1 -$

$\alpha_c n_c = \beta$ とおけば,

$$\begin{aligned} i_o &= RT \Delta i / (\beta F \Delta E) \\ &= (RT / \beta F) \cdot (1 / R_p) \\ &= K / R_p \end{aligned} \tag{2.11}$$

R_p : 分極抵抗 ($= \Delta E / \Delta i$, 単位: Ω)
 K : 比例定数 ($= RT / \beta F$, 単位: V)

となる。したがって、腐食電流は印可電圧とそれに伴う外部電流量の比である分極抵抗から求めることができるため、鉄筋の腐食速度を外部から非破壊的に求めることが可能である。腐食電流と分極抵抗の逆数の間の比例定数はK値と呼ばれ、各研究者によってK=0.017～0.050 (V) という値が得られている⁶⁾が、現在のところ各研究者によって求められたK値に3倍程度の差があるため、正確な腐食量を求めるのは困難であることも事実である。

参考文献

1) 土木学会：コンクリートの現状と将来，コンクリートライブラリー第68号，1991
2) 岡村甫，前川宏一，小澤一雅：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，1993. 9
3) 土木学会：高流動コンクリート施工指針，コンクリートライブラリー第93号，p. 3，1998.7
4) 河井徹ほか：高流動コンクリートの打継ぎ強度に関する実験的研究，土木学会第49回年次学術講演会講演概要集第5部，pp. 380-381，1994. 9
5) 小林孝一：高流動コンクリートの硬化後の特性に関する研究，京都大学修士論文，pp. 57-66，1994. 2
6) 日本コンクリート工学協会：石灰石微粉末を用いたコンクリートの施工マニュアル，石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書，pp. 49-51，1998. 5
7) コンクリート用材料としての石灰石粉末に関する考察，ダム技術，No. 54，pp. 3-15，1991
8) A. Daniels : Calcite Concrete - A New Type of Concrete, Betong, Vol. 33, No. 1, pp. 1-14, 1948
9) 山崎寛司：鉍物質微粉末がコンクリートのウォーカビリチーおよび強度に及ぼす効果に関する基礎的研究，コンクリートライブラリー第8号，土木学会，1963. 7
10) I. Soroka and N. Stern : Calcareous Fillers and the Compressive Strength of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 6, No. 3, pp. 367-376, 1976
11) 平田隆祥，川島宏幸，十河茂幸：石灰石微粉末を粉体の増量材として使用したコンクリー

トの強度特性について，セメント・コンクリート論文集，No. 51，pp. 352-357，1997. 12
12) E. Spohn and W. Lieber : Reaktionen zwischen Calciumcarbonat und Portland - Zement Beitrage zu den Systemen C₃A - CaCO₃ - H₂O und C₄AF - CaCO₃ - H₂O, ZEMENT - KALP - GIPS, No. 9, pp. 483-485, 1965
13) V. M. Malhotra and G. G. Carette : Performance of Concrete Incorporating Limestone Dust as Partial Replacement for Sand, ACI Journal, May-June, pp. 363-371, 1985
14) 岩渕，岳上，仲野，下林：高炉セメントコンクリートの強度と耐久性におよぼす石灰石粉末の影響，セメント技術年報，No. 32，pp. 297-300，1978
15) 原田，志澤，水谷：高炉セメントの諸物性におよぼすスラグ微粉末および石灰石微粉末の影響，セメント技術年報，No. 40，pp. 67-70，1986
16) 後藤孝治，小澤尚志，星野清一，廣瀬哲：セメントの水和に及ぼす石灰石微粉末の影響，石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム論文集，pp. 147-150，1998. 5
17) I. Soroka and N. Setter : The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars, Cement and Concrete Research, Vol. 7, No. 4, pp. 449-456, 1977
18) 坂井悦郎，中川晃次，三原敏夫，大門正機：フィラーセメント，わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp. 54-61，1993. 3
19) 坂井悦郎，李宗揆，星野清一，大門正機：石灰石微粉末の流動性と反応性，石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム論文集，pp. 141-146，1998. 5
20) J. Jambor : Influence of 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·nH₂O on the Structure of Cement Paste, 7th International Congress on Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 487-492, 1980
21) Bogue and Lerch, The Chemistry of Portland Cement (2nd edition), pp. 672, 1955
22) V. S. Ramachandran and Z. Chun-Mei, Hydration Kinetics and Micro-Structural Development in the 3CaO·Al₂O₃ - CaSO₄·2H₂O - CaCO₃ - H₂O System, Materiaux et Constructions, Vol. 19, No. 114, pp. 437-444, 1986
23) 吉野公：流動性コンクリートのワーカビリティー評価に関する研究，名古屋大学博士論文，pp. 126-128，1994. 5
24) 渡部聡，田中健次郎，金沢克義，有馬勇：二成分系低発熱形高流動コンクリートの基礎物性について，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 14, No. 1，pp. 57-62，1992. 6
25) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの施工指針，コンクリートライブラリー第86号，p. 3，1998.7
26) 福林幸男，内田清彦：潜在水硬性，C&Cエンサイクロペディア，セメント協会，pp. 101-103，1996. 7
27) 中本純次：高炉スラグ高含有コンクリートの有効利用に関する基礎的研究，京都大学博士

- 論文, pp. 5, 1997. 1
- 28) F. M. Lea : Chemistry of Cement and Concrete, Vol. 1, 3rd edition, Ed. Arnold Publ., pp. 480, 1983
- 29) M. Daimon, S. A. Abo-El-Enein, G. Hosaka, S. Goto and R. Kondo : Journal of American Ceramic Society, Vol. 60, No. 3-4, pp. 110-114, 1977
- 30) H. F. W. Taylor : Cement Chemistry, Academic Press, p. 252, 1990
- 31) 樋口芳朗：空隙セメント比説の提唱者はFerret, セメント・コンクリート, No. 536, 1991. 10
- 32) E. Ryshkewitch : Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zilucoria, Journal of American Ceramic Society, Vol. 36, No. 2, pp. 65-68, 1953
- 33) J. Jambor : Influence of Phase Composition of Hardened Binder Paste on Its Pore Structure and Strength, RILEM/IUPAC Symposium on Pore Structure and Properties on Materials, Part V, pp. 75-96, 1973
- 34) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶応大学博士論文, pp. 148-152, 1992
- 35) 吉野利幸, 鎌田英治, 桂修：空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証, コンクリート工学論文集, Vol. 7, No. 2, pp. 65-77, 1996. 7
- 36) 内川浩, 羽原俊祐, 沢木大介：混合セメントモルタル及びコンクリートの硬化体構造が強度発現性状に及ぼす影響, セメント・コンクリート論文集, No. 40, pp. 267-232, 1990. 12
- 37) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp. 78-104, 1993
- 38) 内川浩：硬化セメントペースト中のアルカリイオンの拡散に及ぼす高炉水砕スラグおよびフライアッシュ混合の効果, セメント・コンクリート, No. 460, pp. 20-27, 1985. 6
- 39) H. Ushiyama and S. Goto : Diffusion of Various Ions in Hardened Portland Cement Paste, Proceedings of 6th International Congress on Chemistry of Cement, Vol. 2-1, pp. 331-337, 1974
- 40) P. K. Mehta : Studies on Blended Portland Cements Containing Silica Fume, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 507-518, 1981
- 41) 後藤誠史：拡散, C&Cエンサイクロペディア, セメント協会, pp. 198-200, 1996. 7
- 42) 佐伯竜彦：コンクリートの中酸化および中酸化に伴う劣化の進行予測に関する基礎的研究, 東京工業大学博士論文, 1996. 3
- 43) Dannys Breton, André Carles-Gibergues, Gérard Ballivy and Jacques Grandjean : Contribution to the Formation Mechanism of the Transition Zone between Rock - Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 335-346, 1993
- 44) J. -C. Maso : The Bond between Aggregates and Hydrated Cement Pastes, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, pp. 3-15, 1980
- 45) F. Massazza : Action of Environmental Conditions, Interfacial Transition Zone in Concrete, E & FN Spon, pp. 132-149
- 46) M. Saito and M. Kawamura : Effect of Fly Ash and Slag on Interfacial Zone between Cement and Aggregate, Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, pp. 669-688, 1989
- 47) 久田真：通電によるコンクリート中のイオンの移動に関する研究, 東京工業大学博士論文, p. 114, 1997. 4
- 48) M. Carcasses, J. Y. Petit and J. P. Ollivier : Gas Permeability of Mortars in Relation with the Microstructure of Interfacial Transition Zone (ITZ), RILEM 2nd International Conference on the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites, pp. 73-80, 1998
- 49) 小林豊治：コンクリート中の鋼材の腐食・防食の基礎, 海洋コンクリート構造物の防食指針（案）, 日本コンクリート工学協会, pp. 39-46, 1983. 2
- 50) 大即信明, 檜野紀元, 片脇清士, 小林明夫, 宮川豊章：塩害（I）, 技報堂出版, p. 25, 1986. 5
- 51) Ping Gu, J. J. Beaudoin, P. J. Tumidajski and N. P. Mailvaganam : Electrochemical Incompatibility of Patches in Reinforced Concrete, Concrete International, Vol. 19, No. 8, pp. 68-72, 1997. 8
- 52) 福手勤, 濱田英則, 山本邦夫：海洋環境に20年間暴露されたコンクリートの耐久性に関する研究, 土木学会論文集, No. 422/V-16, pp. 43-52, 1992. 2
- 53) 例えば, 東邦和, 小西正郎, 白石祐彰, 福田聡之：海水飛沫を受けるRC構造物の塩分浸透と鉄筋腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 16, No. 1, pp. 781-786, 1994. 6
- 54) 笹谷輝彦, 鳥居和之, 川村満紀：自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状, Vol. 16, No. 1, pp. 787-792, 1994. 6
- 55) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題, p. 184, 1996. 12
- 56) 大即信明, 檜野紀元, 片脇清士, 小林明夫, 宮川豊章：塩害（I）, 技報堂出版, p. 31, 1986. 5
- 57) 大即信明：鉄筋コンクリートの防食機構, C&Cエンサイクロペディア, セメント協会, pp. 221-222, 1996. 7
- 58) 長滝重義, 大即信明, 守分敦郎, 宮里心一：鉄筋コンクリート部材の断面修復部における腐食形成に関する実験的研究, 土木学会論文集, No. 544/V-32, pp. 109-119, 1996. 8
- 59) 宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策, 塩害（その1, 原因と腐食機構）, コンクリート工学, Vol. 32, No. 6, pp. 66-71, 1994. 6

- 60) 武若耕司：鋼材腐食，コンクリート工学，Vol. 33，No. 3，pp. 123-128，1995. 3
- 61) 大谷南海男：金属表面工学，日刊工業新聞社，pp. 51-52，1962. 4
- 62) ASTM C 876 : Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete, 1977
- 63) 佐々木孝彦，飯島亨，立松英信：自然電位による鉄筋腐食判定に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18，No. 1，pp. 801-806，1996. 6
- 64) 小山理恵，矢島哲司，魚本健人，星野富夫：自然電位を用いた鉄筋腐食状態の推定手法に関する基礎的研究，土木学会論文集，No. 550/V-33，pp. 13-22，1996. 11
- 65) 山本利史，重石光弘，大津政康，一田謙治：鉄筋腐食評価のための自然電位法の改良，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 19，No. 1，pp. 1303-1308，1997. 6
- 66) J. O. Bookries, A. K. N. Reddy : Modern Electrochemistry 2, Plenum Publishing Co., p. 883, 1977
- 67) 土木学会：鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向-コンクリート委員会腐食防食小委員会報告-， p. 145，1997. 12

第3章

石灰石微粉末および高炉スラグ微粉末がセメントコンクリートの細孔構造に与える影響

3.1 はじめに

高流動コンクリートの配合上の特徴として，フレッシュ時の降伏値を低減して流動性を向上させるため，硬化時の水和発熱量の低減をはかるため，さらに過剰な強度発現を抑制するために，セメントの一部を石灰石微粉末，高炉スラグ微粉末，フライアッシュ等の微粉末混和材で置換する例が多いことがあげられる．しかし，ポルトランド系セメント単体で使用される場合と比較して，これら混和材がセメントマトリックス，あるいはモルタル，コンクリートの性状に与える影響については，明らかでない点も多い．

また，コンクリートの耐久性を考える場合，その細孔構造は強度，物質透過性と密接な関係があるために非常に重要であるが，混和材を用いた場合には，その細孔構造は，ポルトランドセメント単体の場合とは大きく異なることもある．特に，骨材周囲の脆弱な層である遷移帯は，コンクリートの強度，物質透過性に対して大きな影響を与えると考えられ，近年その存在が広く注目されるようになったが，その構造は混和材の使用に大きく影響を受けると考えられている．

そこで本章では，石灰石微粉末，高炉スラグ微粉末が，強度，耐久性に大きな影響を与えるセメントペースト，モルタルの細孔構造に与える影響について調査，検討を行った．

3.2 石灰石微粉末がセメントの初期水和に与える影響

石灰石微粉末がセメントの水和および細孔構造の形成に与える影響を明らかにするため，以下のような検討を行った．

3.2.1 実験概要

(1) 使用材料および配合

セメントおよび石灰石微粉末の化学組成を**Table 3.1**に示す．ここで使用したセメントは，比重3.16，ブレーン法による比表面積が3320cm²/gの普通ポルトランドセメント（OPC）である．また，石灰石微粉末の比表面積の影響を検討するために，2種類の石灰石微粉末を用いた．一つはブレーン法による比表面積が6770cm²/gのもの（Lp(7000)），もう一つは比表面積が

3010cm²/gのもの（Lp(3000)）である。両者は比表面積が異なるのみで、成分はTable 3.1に示すようにほぼ同一であり、比重は両者とも2.73である。セメントおよび石灰石微粉末の粒度分布をFig. 3.1に示す。また、モルタルには比重2.59、吸水率1.49%、F. M. 2.88の細骨材を用いた。

供試体作製に用いたセメントペーストおよびモルタルの配合をTable 3.2に示すが、セメントペーストにはTable 3.2中の細骨材以外の構成材料を、モルタルには細骨材も含めたすべての構成材料を用いた。また、ここでは水とセメントと石灰石微粉末の混合物もセメントペーストと呼ぶこととする。

配合Pは基本配合で、粉体としてセメントのみを用いた。
配合I15とI30は、基本配合Pと同一の水粉体比を有し、基本配合Pのセメントのそれぞれ

15%、30%を石灰石微粉末で内割置換したものである。これらの配合は、高流動コンクリートで、単位粉体量を一定として、過大な強度発現、水和熱の発生を避け、またフレッシュコンクリートの降伏値を低減させ、流動性を高めるために、粉体の一部を石灰石微粉末で内割置換する場合に対応している。

配合O15とO30は基本配合Pと水セメント比を同一にし、セメントに対して外割でそれぞれ15%、30%の石灰石微粉末を添加したものである。これらの配合は、コンクリートのブリーディングの低減、細骨材の微粒分の補完を目的として、セメント量を一定として石灰石微粉末をセメントに対して外割添加する場合に対応している。

なお、Table 3.2に示した配合名の末尾の数字は、それぞれ使用した石灰石微粉末のおおよその比表面積を表す。

(2) 実験方法

セメントペースト、モルタルの練混ぜにはモルタルミキサを用いた。ミキサの練り鉢にはあらかじめ水を投入しておき、ミキサを始動させ、パドルを回転させながら30秒間で規定量のセメントと石灰石微粉末を徐々に投入した。さらにセメントペーストの場合には、その後90秒間練混ぜを続けた。モルタルの場合にはセメントと石灰石微粉末投入終了後、次の30秒間で規定量の砂を徐々に入れ、その後60秒間練り混ぜた。セメントペースト、モルタルとも次の20秒間は練混ぜを休止した後、さらに120秒間練混ぜを行なった。

練り混ぜたセメントペーストおよびモルタルをフローテーブル上のフローコーンの中に約半分の厚さに詰め、15回突き棒で突き、その上から残り分を詰め、さらに15回突き棒で突いた後、試料表面を均し、フローコーンを垂直に引き上げ、セメントペーストおよびモルタルの広がった最大径とその直角方向をノギスで測定し、その平均を0打フローとした。また0打フロー測定後、フローテーブルのハンドルを回し、フローテーブルに1秒間に1回の割合で15回落下運動を与え、広がった最大径とそれに直交する径をノギスで測定し、フロー値とした。

強度試験用のセメントペーストおよびモルタル供試体は40×40×160mmの角柱で、打設後直ちに水分の逸散を防ぐために、ポリ塩化ビニルフィルムで表面を覆った。脱型は材令24時間で行ない、その後所定の材令まで20℃の石灰水中で、所定の材令まで養生を行なった。

所定の材令に達した後、JIS法にしたがい、セメントペーストおよびモルタルの圧縮強度および曲げ強度の測定を行った。

また、所定の材令において、強度試験用供試体と同様の打設、養生を行なった別の40×40×160mmのセメントペーストおよびモルタル供試体を、オイルカッタにて10×10×10mmの立方体に切断し、細孔径分布測定用の試料とした。ただし、材令12時間および材令24時間においては、強度発現が十分でなく、カッタによる切断が困難であったため、これらの材令における細孔径分布測定用の試料は、塩化ビニル容器に厚さ10mmに打設した供試体を、ニッパで

Table 3.1 Chemical compositions of cement and limestone powder

	Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	1.2	0.1	21.7	5.4	3.0	64.1	1.7	1.8	0.29	0.51
Lp(7000)	42.5	0.0	0.7	0.0	0.1	54.1	1.4	-	-	-
Lp(3000)	42.7	0.0	0.6	0.0	0.1	54.2	1.3	-	-	-

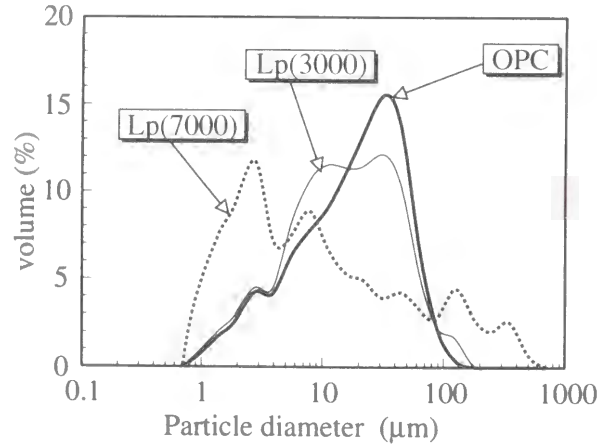


Fig. 3.1 Particle diameter distribution

Table 3.2 Mix proportions of cement paste and mortar

	Specific surface area of Lp by Blaine (cm ² /g)	W/P (%)	W/C (%)	Ratio of mass			
				W	C	Lp	S
P	-		0.41		1	0	
I15-7000	6770	0.41	0.48		0.85	0.15	
I30-3000	3010						
I30-7000	6770		0.59	0.41	0.70	0.30	
O15-7000	6770	0.36			1	0.15	
O30-3000	3010	0.32	0.41				2
O30-7000	6770				1	0.30	

切断することによって作成した。これらの試料は水和の進展を抑制するために、切断後、エタノールに24時間浸漬し、その後デシケーター内で1週間程度、真空乾燥を行なった。その試料を用いて水銀圧入法により6nm～250μmの細孔径分布を測定した。

なお、細孔径は以下の式によって算出した。

$$d = - \frac{\phi \gamma \times \cos \theta}{p}$$

d : 細孔直径 (m)

ϕ : 細孔の形状係数 (=4.0, 円と仮定)

γ : 水銀の表面張力 (=0.484N/m)

θ : 水銀の接触角 (=130degree)

p : 圧力 (Pa)

また、マイクロカロリメータにより注水時から材令7日までの20℃におけるセメントペーストの水和熱の測定を行った。ただし、Table 3.2に示した配合では測定が困難であったため、水の混合比を0.41から0.75に変更したTable 3.3の配合を用いた。

さらに、電子顕微鏡による観察も行った。試料は細孔径分布の測定で用いたものと同様のセメントペーストおよびモルタルの10×10×10mmの立方体をニッパで切断し、真空乾燥したうえで金蒸着を行なった後に、走査型電子顕微鏡にて、ニッパによる切断面を観察した。

3.2.2 フロー値

セメントペースト、モルタルの0打フロー、およびモルタルのフロー値をTable 3.4に示す。石灰石微粉末を内割置換で用いたセメントペーストは、I30-7000を除いて、石灰石微粉末を用いない基本配合Pよりも若干大きな0打フローおよびフロー値となったが、石灰石微粉末を外割添加で用いた配合は、水粉体比の低下にともない、0打フローおよびフロー値が低下した。練混ぜ水がセメントのみならず石灰石微粉末の表面にも物理的に拘束され、変形に寄与する自由水量が減少したためであると考えられる。

Table 3.3 Mix proportions of cement paste (hydration heat test)

	Ratio of mass		
	W	C	Lp
P	0.75	1	0
I15-7000		0.85	0.15
I30-3000		0.70	0.30
I30-7000			
O30-7000		1	

Table 3.4 Flow of cement paste and mortar

mixture	cement paste		mortar
	0-flow(cm)	flow(cm)	flow(cm)
P	13.8×14.0	22.2×22.4	14.8×15.5
I15-7000	14.5×14.7	21.9×21.9	—
I30-3000	15.1×14.8	22.1×22.1	17.9×18.1
I30-7000	13.6×13.5	21.6×21.7	16.7×17.0
O15-7000	12.1×12.3	20.5×20.7	—
O30-3000	11.2×11.3	18.1×17.8	13.2×13.5
O30-7000	10.9×10.7	17.5×17.7	12.8×13.4

さらに、I30およびO30は比表面積の異なる石灰石微粉末を用いたが、その場合には比表面積の大きなLp(7000)を用いたものの方が0打フローおよびフロー値は低下した。これは比表面積の大きな石灰石微粉末の方が、粒子表面に拘束する練混ぜ水の量が大きいためであると考えられる。

また、モルタルの場合には、石灰石微粉末を内割置換した配合は基本配合Pよりもフロー値が大きくなり、その差はセメントペーストの場合よりも大きかった。セメントが水と接した場合には、直ちに水和が起こり、未水和セメント粒子よりも2桁小さいセメント水和物が、粒子として溶液中に析出する¹⁾。石灰石微粉末を内割置換することによってフロー値が上昇するのは、石灰石微粉末からはセメントのような水和生成物が生成されないため、セメント量の減少によって、セメント水和物粒子が減少したためであると考えられる。セメントペーストとモルタルで石灰石微粉末によるフロー値の上昇程度に差が見られたのは、モルタルのコンシステンシーは、セメントペーストのコンシステンシーから一義的に決まるものではなく、さらにセメントペーストと細骨材の付着抵抗性等の影響も受けるためであると考えられる²⁾。

3.2.3 細孔構造の観察

セメントペーストおよびモルタルの切断面の電子顕微鏡による観察結果を、Photo 3.1～3.8に示す。セメントペースト中の石灰石微粉末をPhoto 3.1およびPhoto 3.2に示すが、石灰石微粉末はセメント水和物と一体化しており、その周囲に遷移帯等の脆弱層は見られず、石灰石微粉末がセメント水和物に与える影響は確認できなかった。前章にて遷移帯の形成過程について述べたが、石灰石微粉末はそれ自身の粒径が小さくセメントと同程度であるために、骨材周囲における遷移帯形成の場合のような水膜の形成が生じず、セメント粒子と石灰石微粉末粒子の接近が妨げられないためであると考えられる。

基本配合Pと比較して、石灰石微粉末を粉体に対して内割置換した配合Iは、空隙の径が大きく、また空隙の量も多い傾向にあった(Photo 3.7)。これはセメント量が減少し、水セメント比が高くなったために、組織が粗になったためであると考えられる。逆に石灰石微粉末をセ

メントに対して外割添加した配合Oにおいては、空隙の径が小さく、その量も小さい傾向にあった。

さらに、モルタルの場合、Photo 3.3～3.6に示すように、細骨材の周囲には空隙量の多い粗な遷移帯領域が存在している。またPhoto 3.8に示すように細骨材にそって亀裂が生じているものも多くあり、遷移帯が構造上の欠陥部となっていることが確認できる。しかし、石灰石微粉末の使用が骨材周囲の遷移帯の性状に与える影響については、電子顕微鏡による観察からは確認できなかった。

3.2.4 水和発熱量

水和発熱曲線の第2ピーク近辺をFig. 3.2に、積算水和発熱量をFig. 3.3に、いずれもポルトランドセメントの単位質量あたりに換算して示す。石灰石微粉末を粉体に対して内割で置換

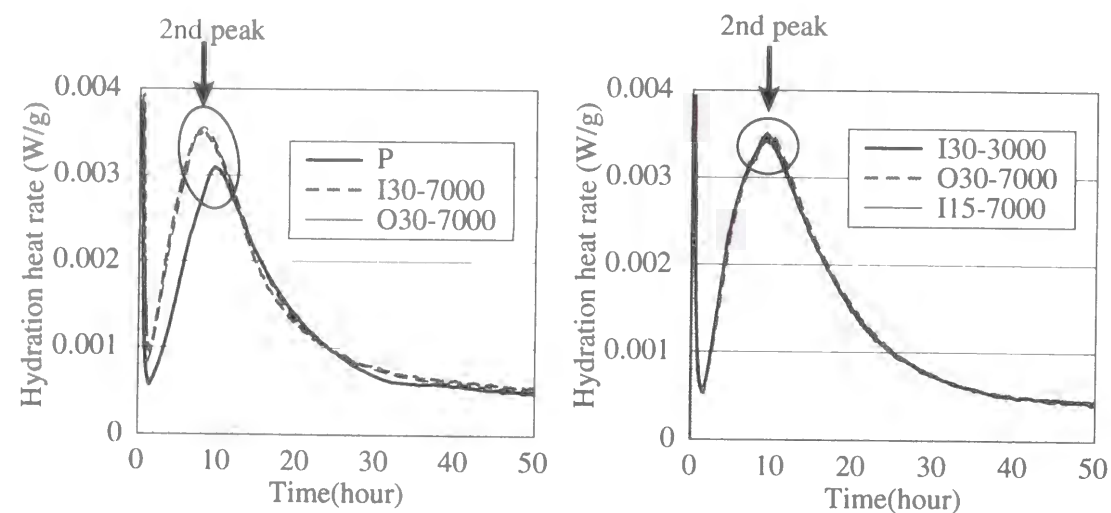


Fig. 3.2 Hydration heat rate per unit mass of cement

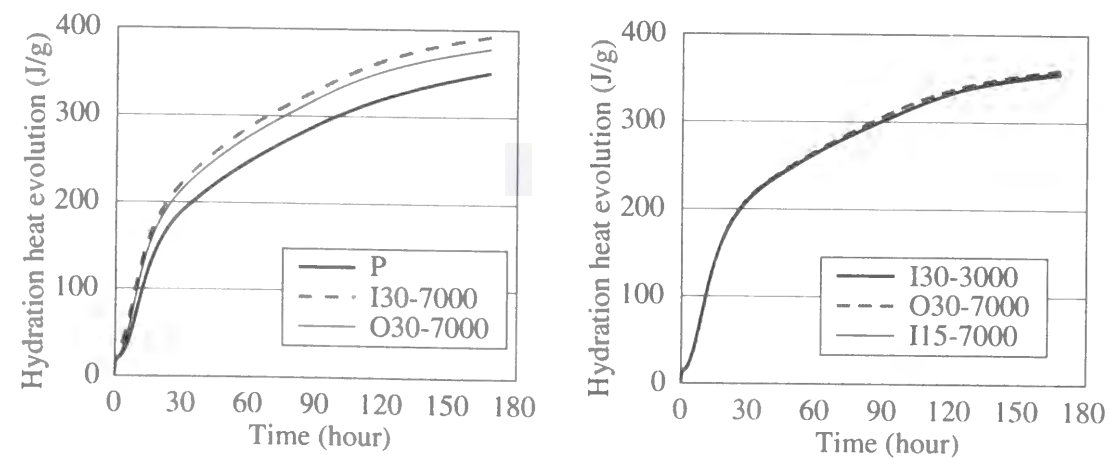


Fig. 3.3 Hydration heat evolution per unit mass of cement

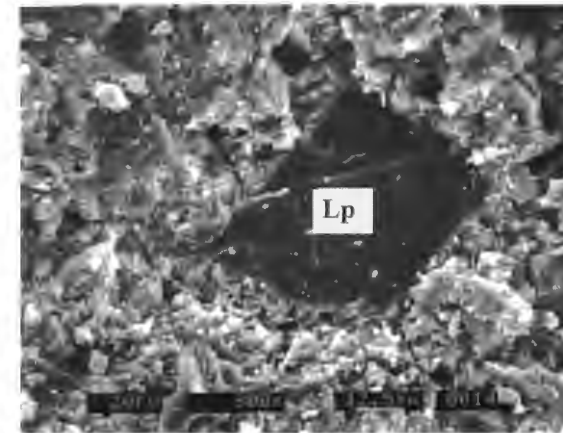


Photo 3.1 I30-7000 (cement paste)

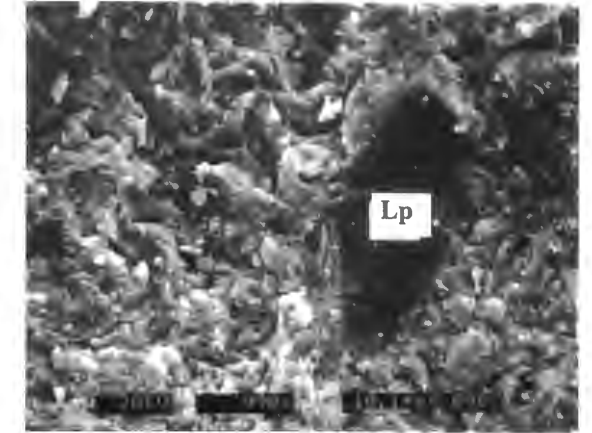


Photo 3.2 O30-7000 (cement paste)

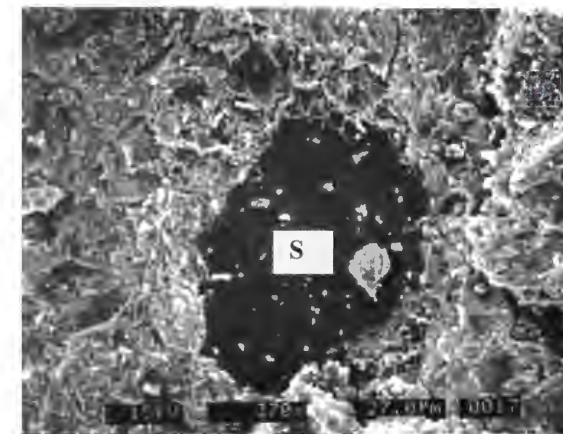


Photo 3.3 P (mortar)

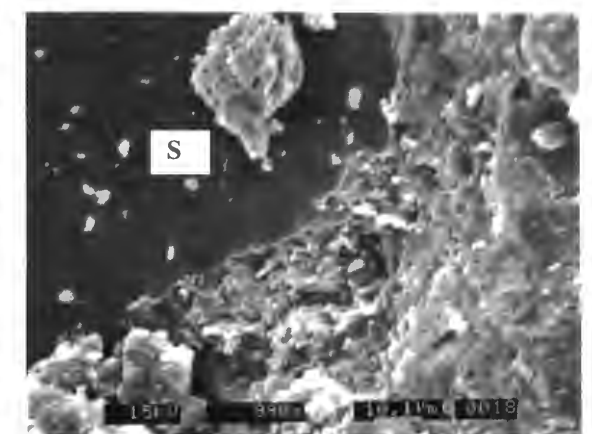


Photo 3.4 P (mortar)

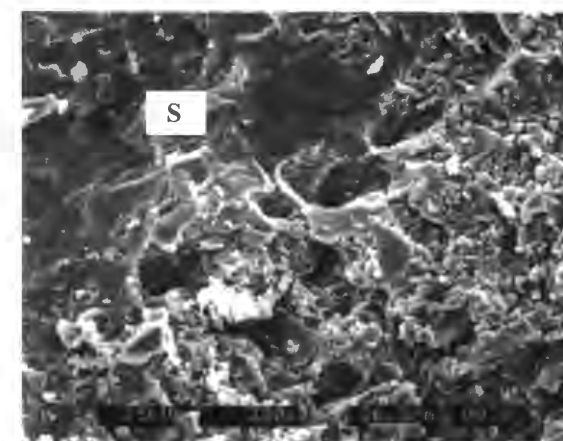


Photo 3.5 I30-7000 (mortar)

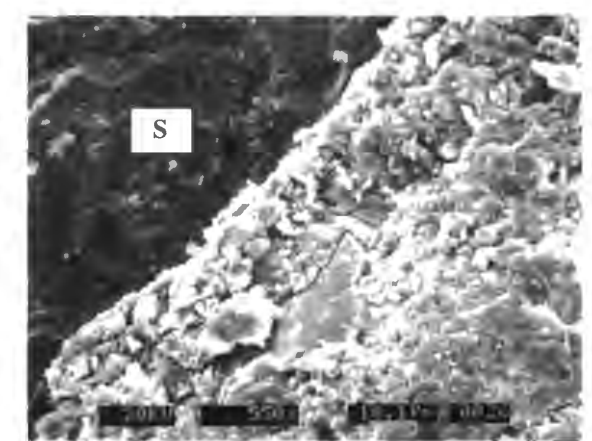


Photo 3.6 O30-7000 (mortar)

Lp : Limestone powder particle, S : Fine aggregate particle

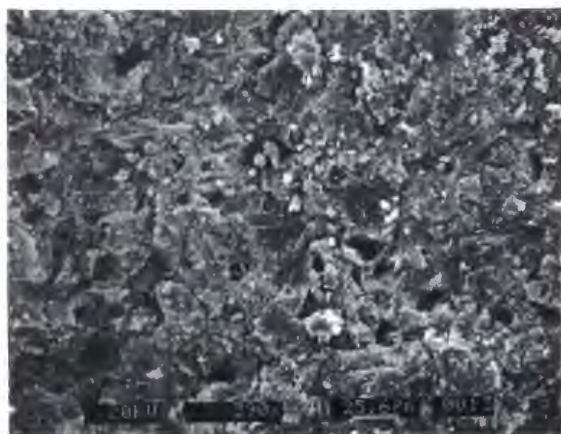


Photo 3.7 I30-7000 (cement paste)

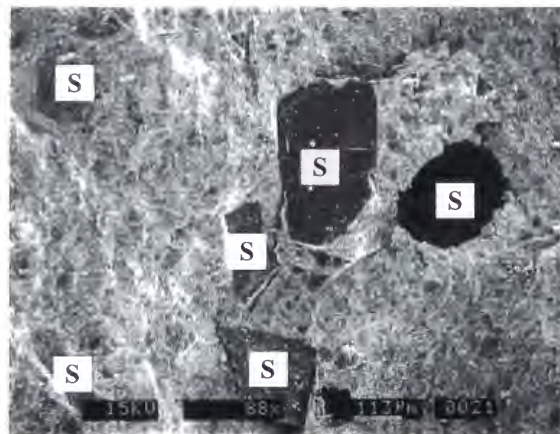


Photo 3.8 P (mortar)

S : Fine aggregate particle

した場合、セメントに対して外割で添加した場合、いずれの場合にも、セメント単体しか使用していない基本配合Pよりも、エーライト (C_3S) の水和に対応する第2ピークの発現が早い材令で見られた。またその時の水和発熱速度および材令7日までの積算水和熱量も石灰石微粉末を用いた配合の方が大きくなった。

一般に、水和発熱速度は水セメント比が大きなものの方が若干大きくなることが知られている³⁾。これは、水と接触するセメントの表面積が大きくなるためであると考えられている。さらに、水和発熱の第2ピークの発現材令、およびその時の水和発熱速度は、セメントの種類によって大きく異なる⁴⁾。これは、セメント中の各相の構成割合がエーライトの水和に影響を与えることを意味している。

ここでは、粉体の一部を石灰石微粉末で内割置換し、水セメント比が大きくなった配合I、および水セメント比一定で石灰石微粉末を外割添加した配合Oともに、基本配合Pと比較して第2ピークが大きく、その発現が早くなっているため、その変化は水セメント比、あるいは水粉体比の変化によるものではないと考えられる。したがって、石灰石微粉末がエーライト相の水和に影響を与え、材令のごく初期における水和が促進され、水和速度が大きくなったものと考えられる。

また、I30-7000とI30-3000、あるいはI15-7000とI30-7000のあいだには、水和速度において、ほとんど差は生じなかった。したがって、本研究の範囲では石灰石微粉末のセメントに対する比率、あるいは石灰石微粉末の比表面積は、普通ポルトランドセメントの材令ごく初期の水和発熱過程に対しては、ほとんど影響を与えないものと考えられる。

3.2.5 細孔量

セメントペーストの細孔径分布の測定結果をFig. 3.4, Fig. 3.5に、モルタルの細孔径分布の

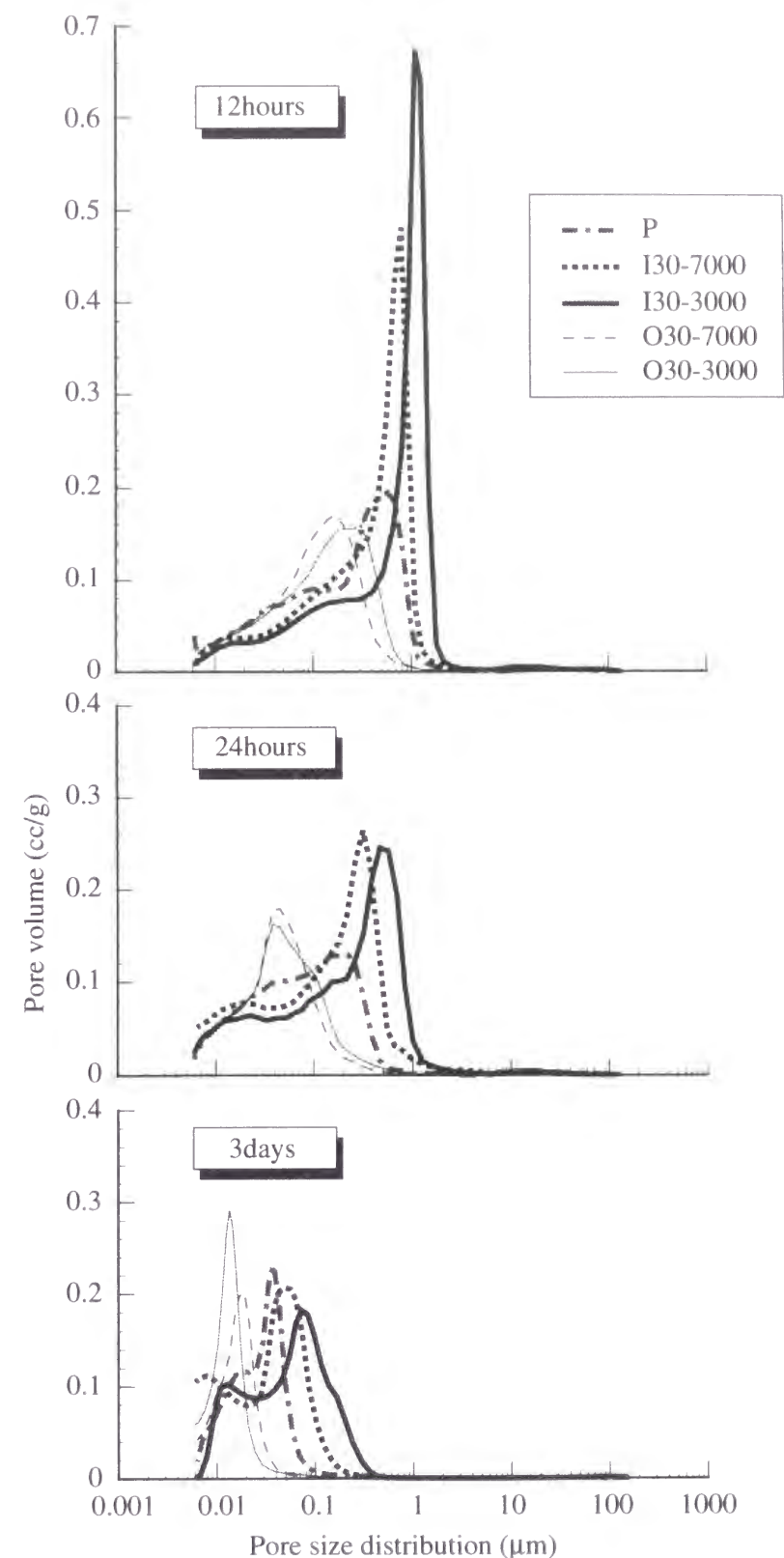


Fig. 3.4 Pore size distribution of cement paste

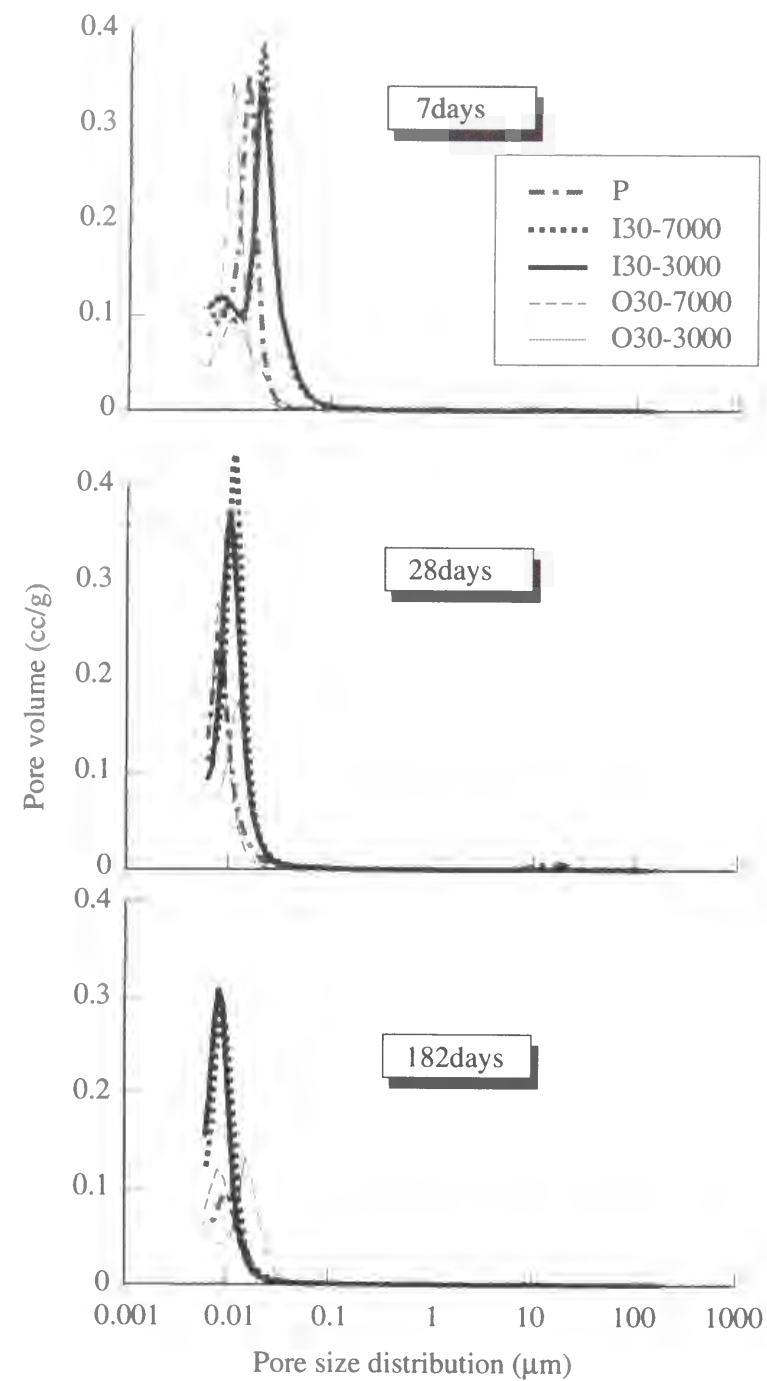


Fig. 3.5 Pore size distribution of cement paste

測定結果を **Fig. 3.6** に示す。また、セメントペーストとモルタルの単位質量あたりの全毛細管空隙量，すなわち $6\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の細孔量を， $6\text{nm} \sim 50\text{nm}$ ， $50\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ， $100\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の別に，それぞれ **Fig. 3.7** と **Fig. 3.8** に示す。

セメントの一部を石灰石微粉末で内割置換したセメントペースト配合 I15 および I30 は，基本配合 P と比較した場合には，水セメント比が高いため，特に 50nm 以上の粗大な毛細管空隙の量が多い。それに対し，石灰石微粉末を外割添加した配合 O15 と O30 は，基本配合 P と

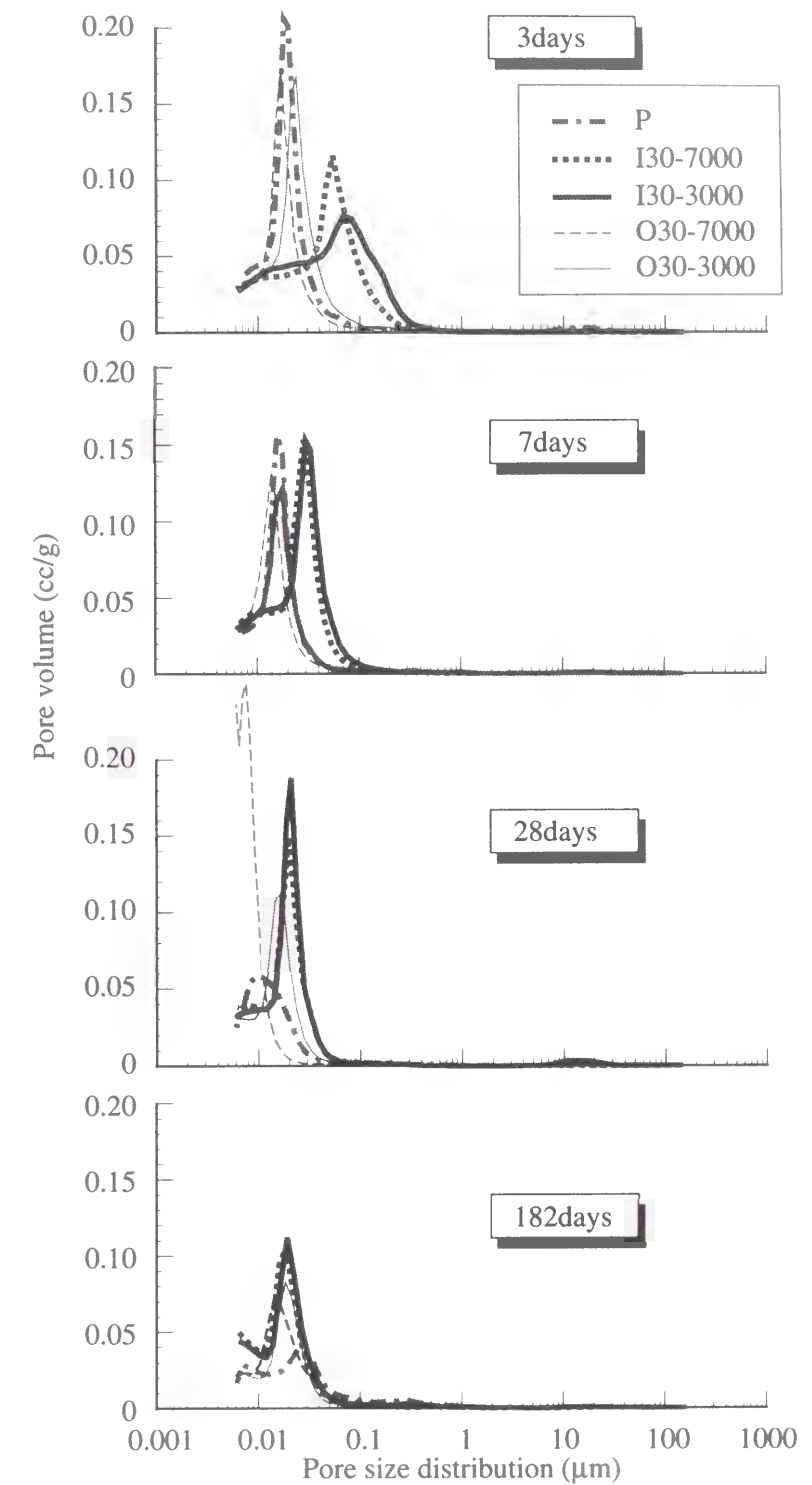


Fig. 3.6 Pore size distribution of mortar

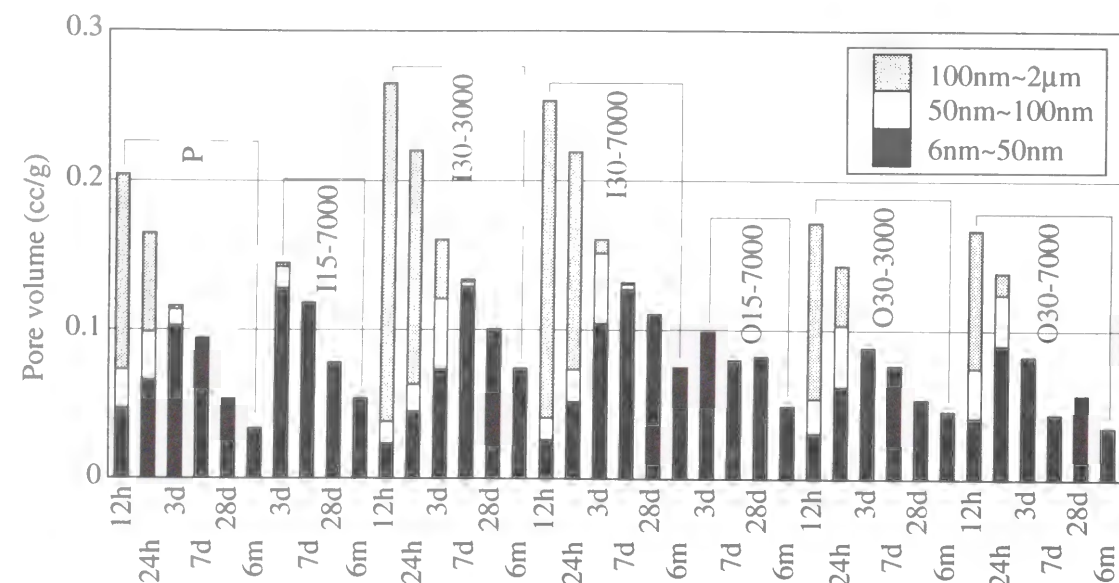


Fig. 3.7 Pore volume of cement paste

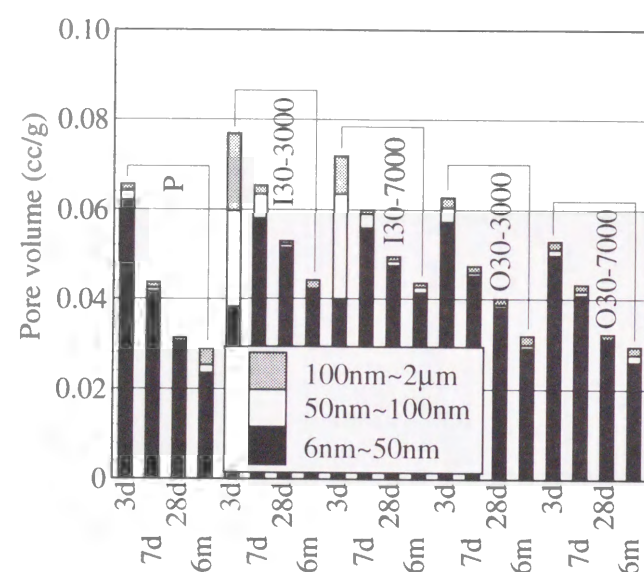


Fig. 3.8 Pore volume of mortar

水セメント比が同一であるにもかかわらず、配合Pよりも毛細管空隙量が小さく、50nm以上の粗大な毛細管空隙の量も小さい。この傾向は特に材令7日以前に顕著である。セメントとともに石灰石微粉末を混和材として用いた場合には、セメントの水和を促進することが広く知られており、本章3.2.4項においても同様の結果が得られている。そのメカニズムには諸説あるが^{5)~8)}、本研究の場合にも石灰石微粉末をセメントと併用することによって、セメントの水和がごく初期材令において促進され、水和物の組織が緻密になったものと考えられる。しかし、材令28日においては配合P、O15およびO30の毛細管空隙量はほぼ等しいため、石灰石微粉末が水和物を緻密にする効果は、ごく初期材令に限られているといえる。

また、使用した石灰石微粉末の比表面積のみが異なるセメントペースト配合I30-3000とI30-

7000、あるいはO30-3000とO30-7000を比較すると、この水和物組織の緻密化は、比表面積の大きな石灰石微粉末を用いた場合の方が効果が顕著である。しかし既に述べたように、配合I30-3000とI30-7000の水和発熱には差が見られなかったため、石灰石微粉末の比表面積はセメント中のエーライトの水和促進効果には影響を与えないと考えられる。したがって、エーライト以外のアルミネート相の反応に石灰石微粉末の比表面積が影響を与え、セメント全体の水和の結果として形成される細孔構造、あるいは組成に対しては影響を与えるものと考えられる。

3.2.6 強度

セメントペーストの圧縮強度および曲げ強度を、配合Pの強度を1とした圧縮強度比、曲げ強度比としてFig. 3.9およびFig. 3.10にそれぞれ示す。ここに示した石灰石微粉末を用いた配合の強度は、すべてLp(7000)を用いたものである。

石灰石微粉末で普通ポルトランドセメントの一部を内割置換した配合I15とI30の圧縮強度比は、配合Pよりも水セメント比が大きいのにもかかわらず、材令3日の時点では、0.8~1.0程度となり、それ以降の材令における値よりも大きくなった。したがって、水セメント比の上昇に伴う圧縮強度の低下は、初期材令における石灰石微粉末によるセメントの水和促進効果に

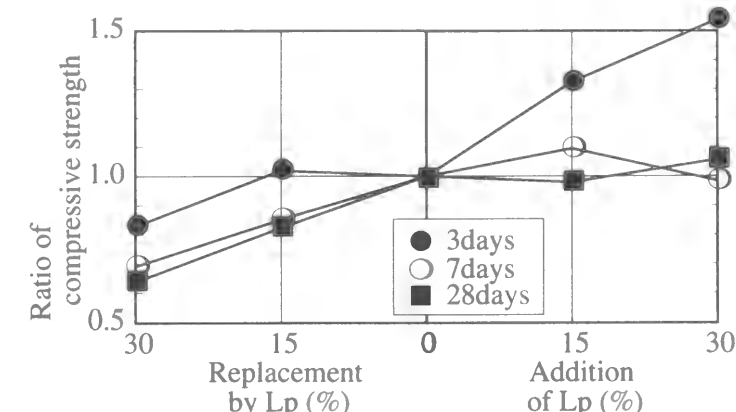


Fig. 3.9 Ratio of compressive strength (cement paste)

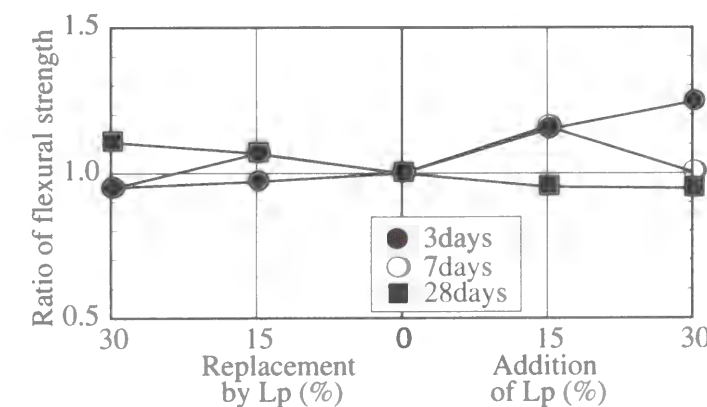


Fig. 3.10 Ratio of flexural strength (cement paste)

よってある程度相殺されたものと考えられる。しかし材令の経過にしたがって、配合I15とI30の配合Pに対する強度比は次第に低下していった。

一方、セメント量を配合Pと同一にし、石灰石微粉末を外割添加した配合O15およびO30の圧縮強度比は、材令3日の時点では1.0以上の大きな値を示している。またこの両者を比較すると、石灰石微粉末の添加量が多いO30の方が、大きな圧縮強度比を示している。配合I15とI30の場合と同様に、特にごく初期材令において、石灰石微粉末がセメントの水和を促進したためであると考えられる。

しかし、配合O15およびO30の材令28日の時点での圧縮強度比は、ほぼ1.0となっている。これは石灰石微粉末によるセメントの水和促進効果が材令のごく初期の限られた期間にのみ発揮され、逆にセメント単体の場合には引き続き水和反応が継続して活発に起こるため、ある程度材令が経過すると、両者の強度差が無くなるものと考えられる。また、石灰石微粉末は反応しないか、反応しても強度発現にはあまり寄与しない生成物しか生じない、あるいは強固な物質が生成しても、その量は微量であるため、強度の低い材令初期においては、石灰石微粉末の使用の有無は大きな強度差を生ずるものの、エーライト、ビーライトの水和が進む長期材令においては、無視できる程度の差にしかならないと考えられる。

また一般に、セメントペーストはモルタルやコンクリートと比較して、欠陥部の分布が不規則であるため⁹⁾、セメントペーストの曲げ強度に関しては、ばらつきが見られたが、**Fig. 3.10**に示したセメントペーストの曲げ強度比には、圧縮強度比と同様の傾向が見られた。ただし、最大の圧縮強度比が1.5であったのに対して、最大の曲げ強度比は1.25程度であり、石灰石微粉末による強度の向上は、曲げ強度の場合よりも圧縮強度の場合の方が顕著であった。これは圧縮強度が組織中の空隙量の減少に対して二乗の割合で上昇するのに対し、引張強度は正比例するため¹⁰⁾、石灰石微粉末による組織の緻密化が圧縮強度に対してより大きな効果を持ったためであると考えられる。しかし、前述のように、セメントペーストの曲げ強度の測定結果はばらつきが大きかったため、石灰石微粉末の使用が曲げ強度に与える影響に関してはさらに検討を行う必要があると考えられる。

Fig. 3.11にセメントペーストの圧縮強度と水セメント比、水粉体比との関係を示す。材令3日の時点では、セメントペーストの圧縮強度は水セメント比よりも水粉体比と良好な関係にあるが、それ以降では、石灰石微粉末の使用の有無にかかわらず、圧縮強度は水セメント比とよい関係にあった。したがって、ある程度の材令を経た石灰石微粉末を用いたセメント系材料の圧縮強度は、通常の場合と同様に、その水セメント比から推定が可能であると考えられる。

モルタルの圧縮強度および曲げ強度を、配合Pの強度を1とした圧縮強度比、曲げ強度比として**Fig. 3.12**および**Fig. 3.13**にそれぞれ示すが、セメントペーストと比較して、モルタル強度に石灰石微粉末の使用が与える影響は小さい。モルタルの場合にはセメントペーストとは異なり、細骨材を使用しているために、その周りに組織が粗で多孔質な脆弱相である遷移帯が形

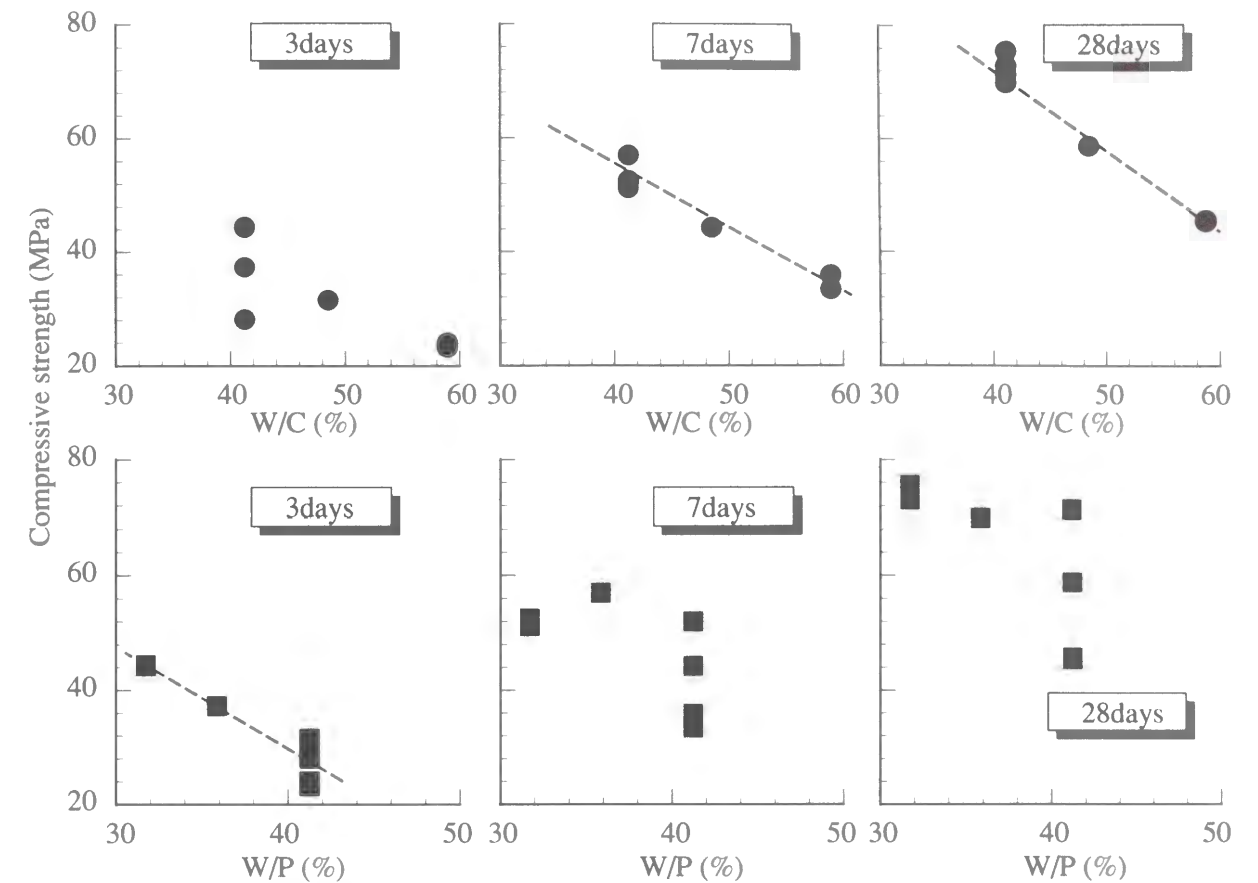


Fig. 3.11 Relationship between compressive strength and water-cement ratio, water-powder ratio

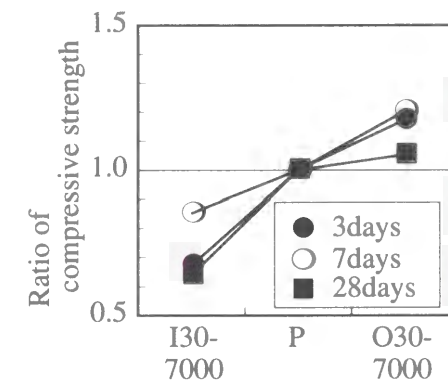


Fig. 3.12 Ratio of compressive strength (mortar)

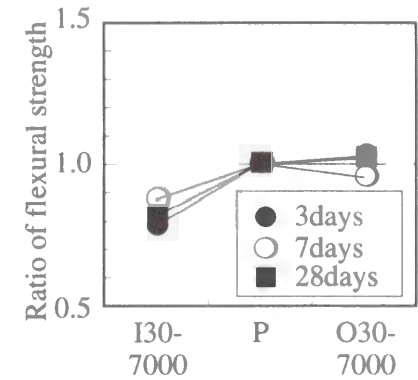


Fig. 3.13 Ratio of flexural strength (mortar)

成される。モルタルおよびコンクリートの強度は、この遷移帯の影響を大きく受けるため、逆に石灰石微粉末がセメントマトリックスに与えた影響が相対的に小さくなり、強度の変化が小さくなったものと考えられる。

セメントペーストとモルタルの圧縮強度と曲げ強度の関係を**Fig. 3.14**に示す。圧縮強度が60MPa以上の場合には、セメントペーストの曲げ強度の測定結果がばらつくために、他の配合と比較して、圧縮強度に対して曲げ強度が小さい配合がいくつかあったが、材令、石灰石微粉

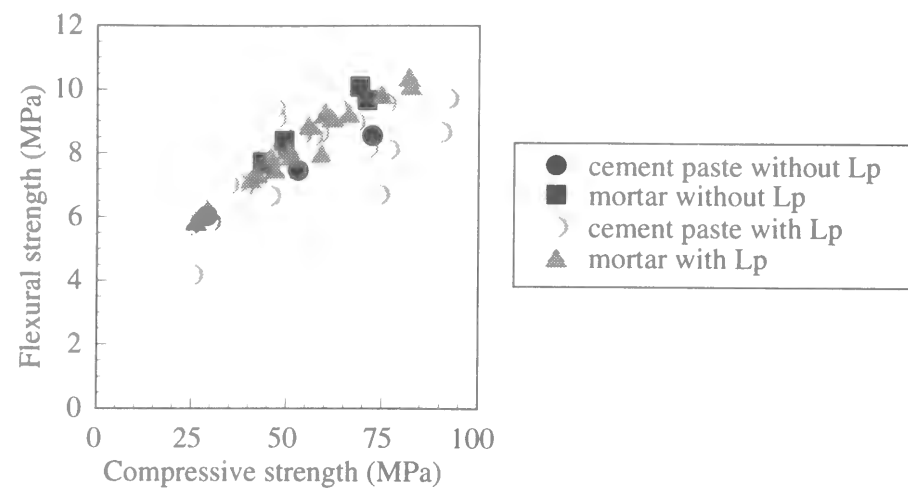


Fig. 3.14 Relationship between compressive strength and flexural strength

末や細骨材の使用の有無にかかわらず、両者の間には明瞭な関係が得られた。したがって、石灰石微粉末を用いても、圧縮強度と曲げ強度の関係は、普通ポルトランドセメント単体の場合と同様であり、特に石灰石微粉末の使用を考慮する必要はないと考えられる。

3.2.7 強度と細孔量の関係

セメントペーストの全毛細管空隙量（6nm～2μm）と圧縮強度、曲げ強度との関係を Fig. 3.15, Fig. 3.16 にそれぞれ示す。同様に、モルタルの全毛細管空隙量と圧縮強度、曲げ強度との関係を Fig. 3.17, Fig. 3.18 にそれぞれ示す。圧縮強度と全毛細管空隙量のあいだには、材令、石灰石微粉末の使用の有無にかかわらず、よい相関関係が認められたが、曲げ強度の場合には圧縮強度の場合と比較して、若干ばらつきが大きくなった。

セメント系材料の圧縮強度は、50nm以上の粗大な毛細管空隙の量とよい関係にあることが

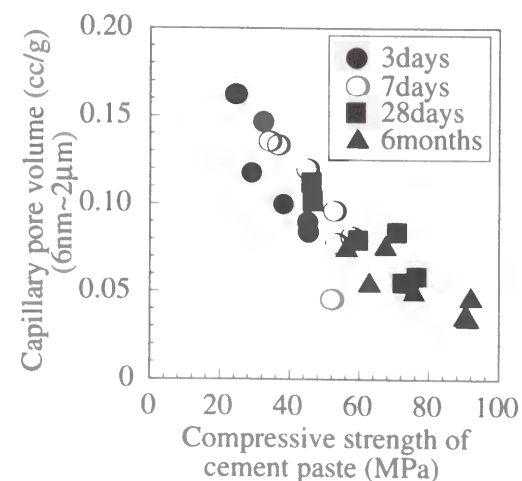


Fig. 3.15 Relationship between compressive strength and pore volume (cement paste)

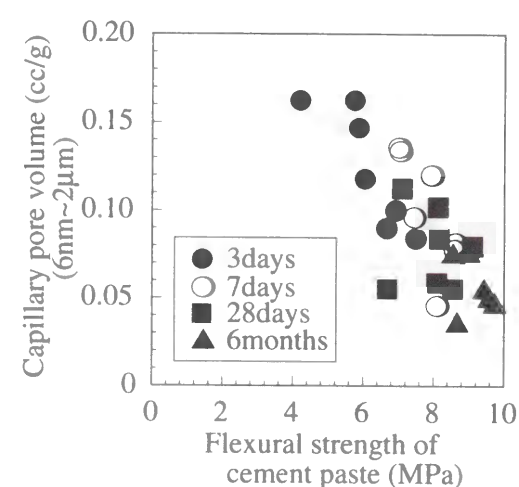


Fig. 3.16 Relationship between flexural strength and pore volume (cement paste)

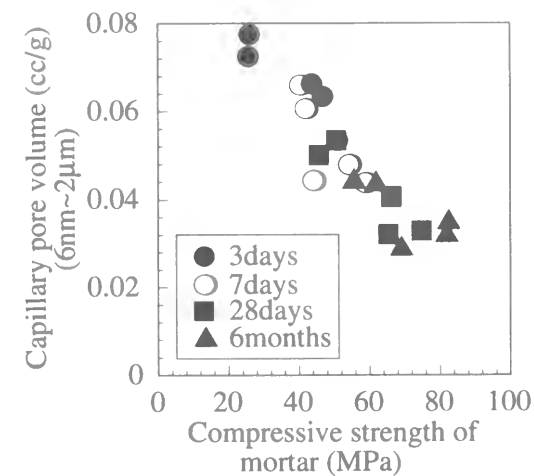


Fig. 3.17 Relationship between compressive strength and pore volume (mortar)

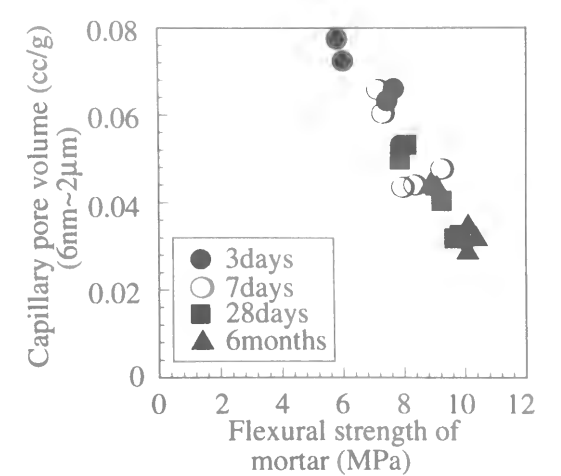


Fig. 3.18 Relationship between flexural strength and pore volume (mortar)

報告されているが¹¹⁾、本研究においては圧縮強度、曲げ強度ともに、50nm以上の毛細管空隙量とよりも、6nm以上の全毛細管空隙量の方が、よい相関関係にあった。特に材令7日以降においては、セメントペースト、モルタルともに50nm以上の粗大な毛細管空隙がほとんど存在せず、50nm以下の微細なものが毛細管空隙のうちのほとんどの割合を占めるためであると考えられる。さらに、毛細管空隙量だけではなく、その径の分布も考慮に入れた場合には、強度と細孔量の間により良好な関係が得られるとの報告もあるが¹²⁾、本研究の場合には、比較的各配合が似通っており、さらにすべて同一の養生を行なったため、細孔径を考慮しなくても、細孔量と強度の間に比較的良好な関係が得られたものと考えられる。

ここで、測定された毛細管空隙はすべてセメントペースト中に存在し、細骨材自身にはほとんど細孔がないものと考えられるので、モルタルの全毛細管空隙量を単位セメントペースト質量あたりに換算したものと圧縮強度、曲げ強度との関係を、セメントペーストにおける全毛細管空隙量と圧縮強度、曲げ強度の関係と重ね合わせたものを、Fig. 3.19 に示す。モルタル中の単位セメントペースト質量あたりの全毛細管空隙量は、次式により求めた。

$$V_{p,m} = V_m \left(\frac{W + C + Lp}{W + C + Lp + S} \right) \quad (3.1)$$

$V_{p,m}$: モルタル中の単位セメントペースト質量あたりの毛細管空隙量 (cc/g)

V_m : モルタル中の単位モルタル質量中の毛細管空隙量 (cc/g)

W, C, Lp, S : Table 3.2 における配合比

ここで示した、モルタル中の単位セメントペースト質量あたりの全毛細管空隙量と強度の関係は、セメントペーストにおける全毛細管空隙量と強度との関係に極めて近いものとなった。

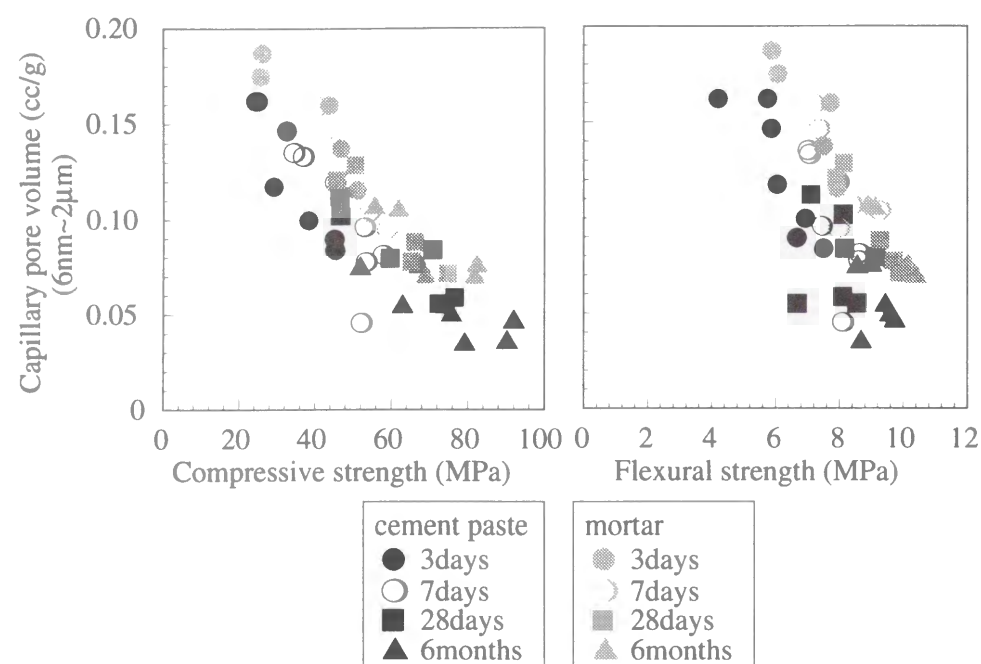


Fig. 3.19 Regulated relationship between compressive strength and pore volume, flexural strength and pore volume

したがって、各セメント系材料の強度は、石灰石微粉末の使用の有無にかかわらず、それを構成するセメントペースト部の細孔構造にのみ依存するものと考えられる。

3.3 石灰石微粉末と高炉スラグ微粉末が遷移帯の形成に与える影響

ここでは、普通ポルトランドセメントの一部を鉱物質微粉末で置換したセメントペーストと粗骨材との界面の遷移帯領域の構造を、微小硬度計と蛍光顕微鏡を用いて明らかにすることを試みた。

3.3.1 実験概要

(1) 使用材料および配合

普通ポルトランドセメント（OPC）と2種類の鉱物質微粉末、すなわち高炉スラグ微粉末（ggbs）と石灰石微粉末（Lp）を用いた。なお、高炉スラグ微粉末、石灰石微粉末ともに、その比表面積が遷移帯の性状に与える影響について検討を行うために、それぞれ比表面積が異なるもの3種類ずつを使用した。セメントとこれら鉱物質微粉末の物理的性質をTable 3.5に、化学的組成をTable 3.6に示す。なお表中において、それぞれの粉体の名称の後の括弧中の数字はその粉体のおおよその比表面積を表す。

配合をTable 3.7に示す。配合名はそれぞれの粉体の混合比を示しており、普通ポルトランドセメントを各鉱物質微粉末で内割置換することが遷移帯組織に与える影響を検討するために、全粉体量を一定としたうえで、質量比で全粉体量の20%、40%および60%を内割置換で各鉱物

Table 3.5 Properties of cement and mineral admixtures

	Specific gravity	Specific surface area by Blaine (cm ² /g)
OPC	3.16	3320
Lp(7000)	2.73	6770
Lp(6000)	2.73	5840
Lp(3000)	2.73	3010
ggbs(8000)	2.90	7950
ggbs(6000)	2.90	5960
ggbs(4000)	2.90	4100

Table 3.6 Chemical compositions of cement and mineral admixtures

	Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	1.2	0.1	21.7	5.4	3.0	64.1	1.7	1.8	0.29	0.51
Lp(7000)	42.5	0.0	0.7	0.0	0.1	54.1	1.4	-	-	-
Lp(6000)	42.7	0.0	0.7	0.0	0.1	54.3	1.1	-	-	-
Lp(3000)	42.7	0.0	0.6	0.0	0.1	54.2	1.3	-	-	-
ggbs(8000)	0.1	0.22	33.2	14.2	0.2	42.1	6.8	-	0.24	0.31
ggbs(6000)	0.2	0.20	33.5	13.8	0.2	42.1	6.8	-	0.24	0.37
ggbs(4000)	0.1	0.14	33.1	13.9	0.2	42.2	6.7	-	0.20	0.31

Table 3.7 Mix proportions of cement paste

	W/P*(%)	W/B**(%)	OP:Lp:ggbs
OP10		34	100:0:0
OP8Lp2		43	80:20:0
OP6Lp4		57	60:40:0
OP4Lp6	34	69	40:60:0
OP8ggbs2			80:0:20
OP6ggbs4		34	60:0:40
OP4ggbs6			40:0:60
OP6	57	57	100:0:0

* P=OP+Lp+ggbs

** B=OP+ggbs

質微粉末とした配合を用いた。またTable 3.7中の配合において、石灰石微粉末はLp(7000)を主として用いたが、OP6Lp4のみは使用する石灰石微粉末の比表面積の影響を検討するために、Lp(3000)あるいはLp(6000)を用いた供試体も作成した。同様に、高炉スラグ微粉末はggbs(8000)を主として用いたが、OP6ggbs4のみはggbs(4000)あるいはggbs(6000)を用いた供試体も作成した。したがって、全配合数は12種類であり、例えば配合OP8ggbs2-8000の場合には普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末を8:2で混合し、その高炉スラグ微粉末の比表面積はおよそ8000cm²/gであることを示す。また、配合OP10は水粉体比が他の配合（OP6以外）と同一であるが、使用する粉体種類の影響を検討するために、全粉体を普通ポルトランドセメントとした。一方、配合OP6も同様に使用した全粉体を普通ポルトランドセメントとしたが、石灰石微粉末の有無が遷移帯に与える影響を検討するために、OP6Lp4と同一水セメント比とした。この場合、配合OP6を基準として考えれば、OP6Lp4は質量比で40%の石灰石微粉末をセメントに対して外割添加したことになる。

なお、細骨材を使用した場合には、それぞれの細骨材の周囲に形成された遷移帯が互いに隣接、結合し、測定値に影響を与える可能性があるために、本実験においては細骨材を使用せずセメントペーストと粗骨材のみで作成したモデル供試体を使用することとした。粗骨材としては硬質砂岩碎石（比重2.66、吸水率1.35、粒径10～15mm）を使用した。

(2) 実験方法

各セメントペーストを本章3.2.1項と同様の方法でミキサで練り混ぜ、さらに表乾状態の粗骨材を投入してさじで練り混ぜた後、40×40×160mmの型枠に詰めた。これらの供試体は打設後24時間で脱型し、所定の材令（材令7日から材令6ヶ月）に達した後に油式カッターで40×40×15mm程度に切断した（Fig. 3.20）。切断後の供試体はエタノールに浸漬して水和の進行を抑制した。

(a) 微小硬度測定

上記の供試体の粗骨材断面を含む面に対して、研磨紙#80～#2400を用いてターンテーブル上で鏡面仕上げを行なった後、粗骨材と硬化セメントペーストの界面近傍の微小硬度を測定し

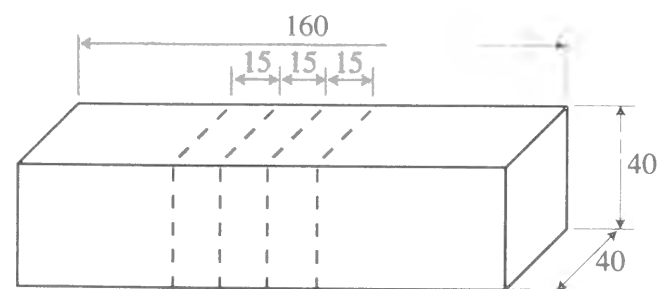


Fig. 3.20 Specimen (unit : mm)

た。微小硬度の測定には微小硬さ試験機を使用し（荷重 2.94×10^{-2} N）、セメントペースト部のヴィッカース硬さを、粗骨材との界面から100μmまでは10μm間隔で、200μmまでは20μm間隔で、界面と直交する線上で測定を行なった（Fig. 3.21）。

ヴィッカース硬さは、針貫入跡の対角線の長さから、次式によって求めた。

$$HV = 0.102 F / S \quad (3.2)$$

HV : ヴィッカース硬さ

F : 試験荷重 (N)

S : くぼみの表面積 (mm²)

(b) 蛍光顕微鏡観察

上記の供試体を真空炉内で1分間、真空乾燥し、蛍光染料を混入したエポキシ樹脂を真空含浸させ、3分後に大気圧下においた。樹脂の硬化後に研磨紙#80～#2400を用いてターンテーブル上で、粗骨材断面を含む面に対して鏡面仕上げを行なった後、落射式蛍光顕微鏡で観察、写真撮影を行った。

なお、配合OP6はブリーディングが生じたため、硬化後の供試体の高さは37mmとなったが、他の配合ではこのような現象は見られなかった。

3.3.2 石灰石微粉末が粗骨材界面の微小硬度に与える影響

石灰石微粉末を混入したセメントペースト、およびOP10、OP6の粗骨材近傍の微小硬度測定結果をFig. 3.22に、骨材との界面付近の微小硬度の最小値をFig. 3.23に示す。OP4Lp6を除く各供試体とも骨材界面から数十μmの脆弱な遷移帯領域が存在し、骨材からさらに離れた領域には均一なバルク部（界面の影響を受けない部分）が存在している。バルク部の微小硬度は材令の経過とともに増加しているが、遷移帯の幅および微小硬度は材令が経過してもあまり変化が見られない。また、OP4Lp6には遷移帯は観察されなかったが、水セメント比が高いためにバ

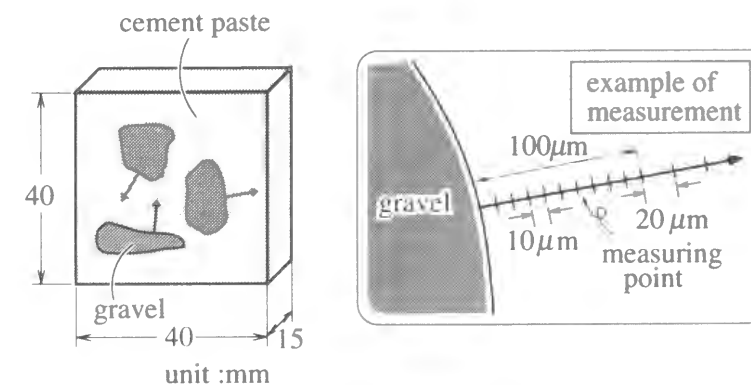


Fig. 3.21 Vickers hardness measurement

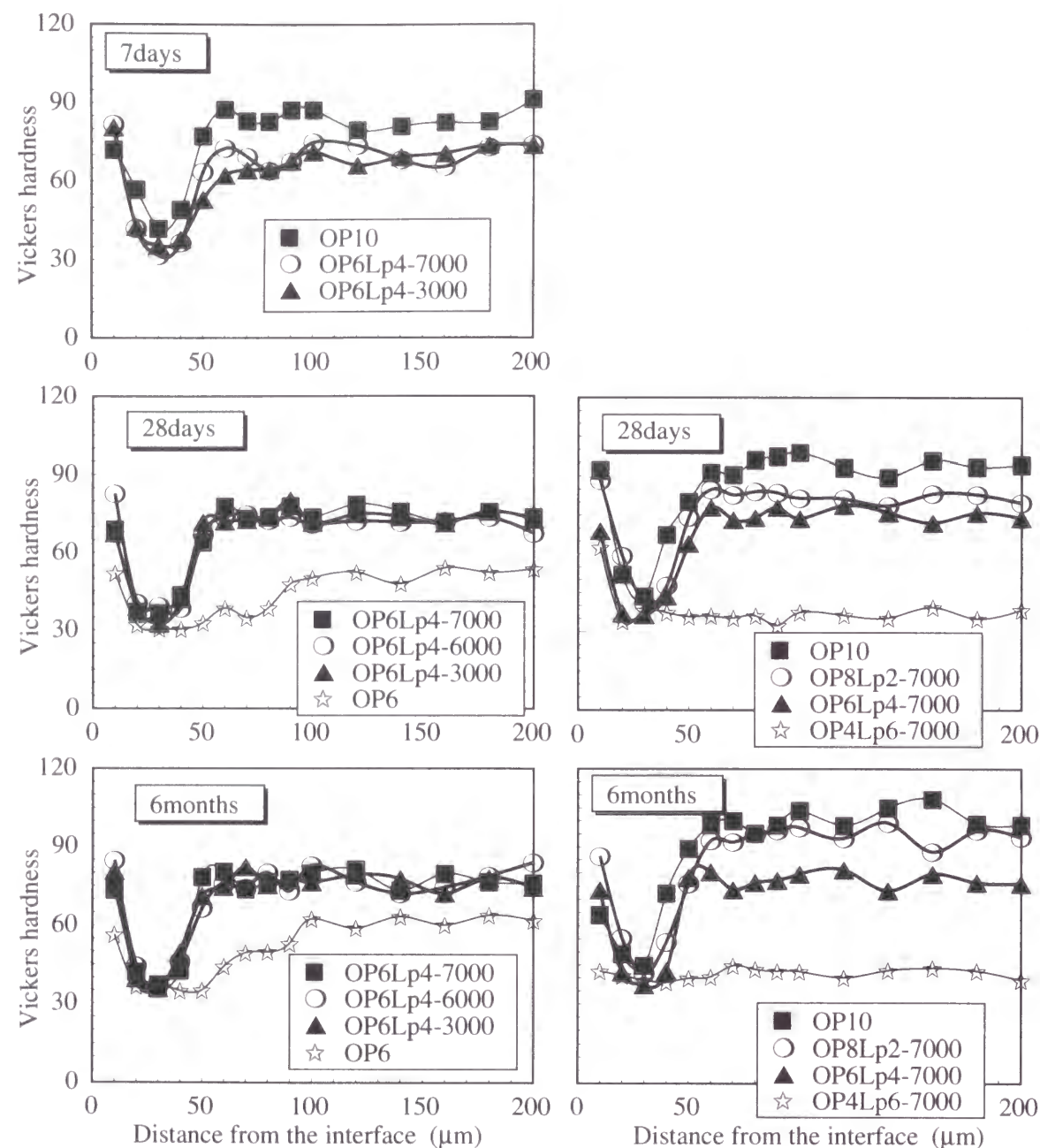


Fig. 3.22 Vickers hardness of the interfacial zone (influence of limestone powder)

ルク部分が多孔質となり、界面近傍の領域の組成と同様に脆弱となったためと考えられる。

OP10とOP6とでは、セメントペーストのバルク部分の微小硬度が異なるだけでなく、粗骨材との界面近傍の脆弱な遷移帯領域の厚さも異なっていた。遷移帯領域の厚さはブリーディング量に依存し、ブリーディングの減少とともに小さくなることが指摘されており¹³⁾、本実験においても、粉体量の相違からブリーディング量が異なり、遷移帯領域の厚さに差ができたものと考えられる。

一方、同一水セメント比であっても、OP6Lp4における測定結果はOP6から得られた結果とはかなり異なり、材令28日におけるバルク部分の微小硬度は、石灰石微粉末の混入によって15

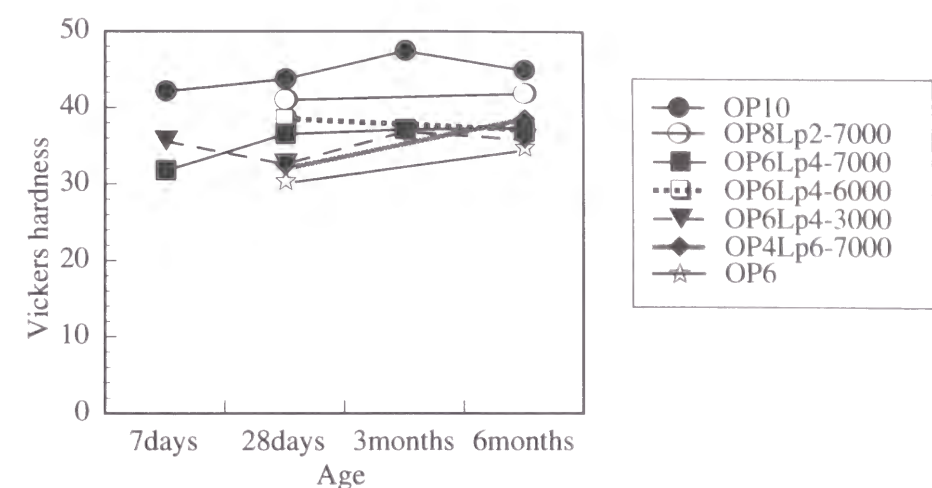


Fig. 3.23 Minimum value of Vickers hardness of cement paste

～20程度上昇している。本実験で使用した石灰石微粉末の粒度分布をFig. 3.24に示すが、石灰石微粉末の粒径は大きいもので100μm以上にもなる。それに対して微小硬度の測定時におけるダイヤモンド針による圧痕は10μm四方程度である。したがって微小硬度の測定値は、水和物組織の緻密さ以外にもこのような微粉末の混入からも影響を与えられていることが考えられる。一方、セメントペースト、あるいはモルタル、コンクリートは、石灰石微粉末が混入されると、混入されない場合に比べて、同一水セメント比でも材令初期において強度が若干大きくなることが知られており⁹⁾、本章3.2節においても同様の結果が得られている。セメント系材料の場合、ミクロレベルの組織は不均一であるため、強度と硬度は一次的に結びつくものではなく、また、バルク部の微小硬度の増加もこの場合、水和物組織の緻密化のみを原因とするのか、あるいはその他の要因も原因として含まれるのかは明らかではないが、バルクセメントペーストの微小硬度の増加はこのような強度の増進とも相関があると考えられる。

また、OP6の遷移帯厚さが100μm程度におよぶのに対して、OP6Lp4の場合には厚さ50μm程度であり、この値は水セメント比が同一のOP6のものより、むしろ水粉体比が同一のOP10のも

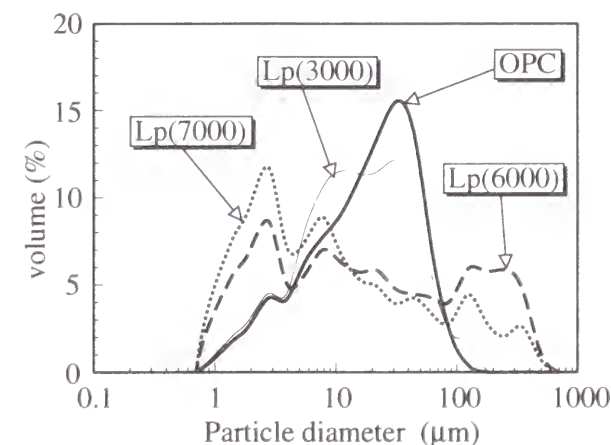


Fig. 3.24 Particle diameter of limestone powder

のに近い。遷移帯の形成メカニズムについては諸説あるが¹⁴⁾、フレッシュ時に骨材表面に形成される水膜が骨材近傍に密実な水和物組織が形成するのを阻害しているならば、石灰石微粉末の表面に水が拘束されることによって、骨材周辺に移動する自由水が減少し、擬似的に低水セメント比のセメントペーストに近い状態になったため、OP6Lp4の遷移帯の厚さが小さくなったと考えられる¹⁵⁾。OP8Lp2に関しても同様に、その水セメント比は配合OP10と異なるにもかかわらず、遷移帯厚さに関してはOP10とほぼ同程度になっており、本実験の範囲では遷移帯に相対すると考えられる脆弱層の厚さは水セメント比よりも水粉体比と相関が高いという結果が得られた (Fig. 3.25)。

石灰石微粉末の添加によって遷移帯の厚さが減少するメカニズムからすれば、石灰石微粉末の比表面積が大きいほど、拘束される水の量は多く、それに従って遷移帯の幅は小さくなることが予想される。しかし、Fig. 3.22から比表面積が異なる石灰石微粉末を使用したOP6Lp4を比較しても、その結果に顕著な差は見られない。したがって、石灰石微粉末の添加によって骨材近傍の領域をある程度までは緻密化させることができるが、少なくとも本実験の水セメント比の範囲ではその効果には限界があり、遷移帯を完全に水和物で充填させることは困難であると考えられる。

また、石灰石微粉末を混入した配合OP6Lp4およびOP4Lp6は、材令7日以降のバルク部の微小硬度があまり増加していない。一般に、セメント系材料に石灰石微粉末を混入することによって、初期強度発現が増進することが知られており⁵⁾、本実験においても、本章3.2節でも述べたように、材令7日以前に水和反応の大部分が生じ、それ以降に反応があまり生じなかったためにこのような結果が得られたと考えられる。

3.3.3 高炉スラグ微粉末が粗骨材界面の微小硬度に与える影響

高炉スラグ微粉末を混入したセメントペースト、およびOP10の粗骨材近傍の微小硬度測定

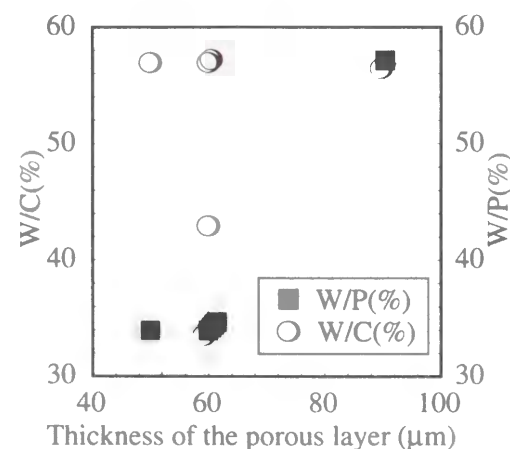


Fig. 3.25 Relationship between the thickness of porous layer and W/C or W/P at 28 days age

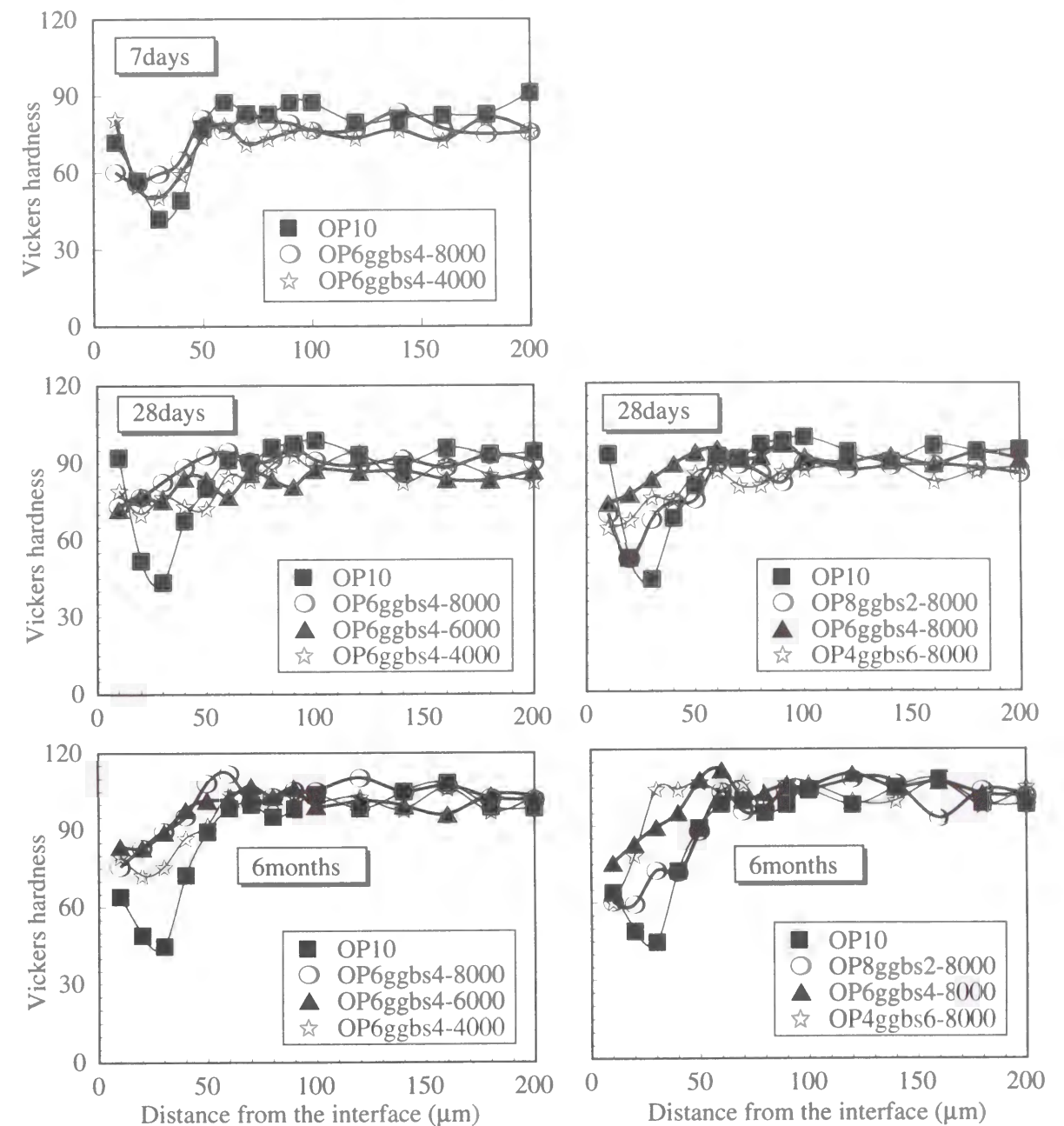


Fig. 3.26 Vickers hardness of the interfacial zone (influence of ground granulated blast furnace slag)

結果をFig. 3.26に、骨材との界面付近の微小硬度の最小値をFig. 3.27に示す。高炉スラグ微粉末を使用した供試体のバルク部分の微小硬度は、OP10に比べてセメント量が少ないにもかかわらず、どの材令においてもOP10とほぼ同じである。したがって、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性によって反応生成物が形成され、バルク部分にはセメント単体の場合と変わらないほど密実な組織が存在していることが推定される。

一方、先程述べたように、OP10の微小硬度測定結果は骨材界面近傍の脆弱な遷移帯の存在を示しており、その遷移帯は材令7日以降はその硬度および厚さにほとんど変化がないのに対し、高炉スラグ微粉末を使用した配合の遷移帯の微小硬度はOP10とは異なった傾向を示して

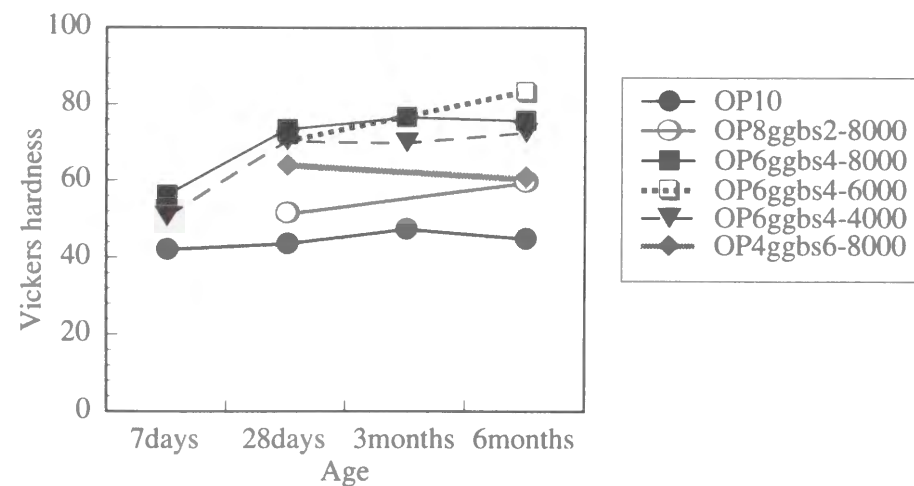


Fig. 3.27 Minimum value of Vickers hardness of cement paste

おり、いずれも遷移帯の微小硬度が大きい、という特徴が見られる。高炉スラグ微粉末は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を水和反応によって消費し、遷移帯の空隙を反応生成物で充填する効果があるが³¹⁾、Fig. 3.26から、この反応は材令7日以前に既に起こっている可能性が高く、しかも、それ以降も継続して硬化体が生成されていることがわかる。

材令28日の段階では、もっとも高炉スラグ微粉末の使用量が少ないOP8ggs2の遷移帯の微小硬度は小さく、OP10とあまり変わらない傾向を示している。しかし、OP10の遷移帯がそれ以降もほとんど変化がないのに対し、OP8ggs2の遷移帯は材令6ヶ月の段階では微小硬度の最小値が60程度となっており、若干ではあるが、高炉スラグ微粉末の反応によって遷移帯が充填されつつあるものと考えられる。

一方、高炉スラグ微粉末の使用量が多いOP6ggs4、あるいはOP4ggs6においては、材令7日の時点で既にOP10とは遷移帯の構造が明らかに異なる傾向を示しており、材令が経過するに従ってこの領域がさらに充填されてゆき、材令6ヶ月の時点では、遷移帯はバルク部分よりは脆弱であるが、十分密実で、その厚さも小さくなっている。

また、高炉スラグ微粉末を使用しない配合は、石灰石微粉末を使用した配合も含めて、骨材との界面のごく近傍（ $10\mu\text{m}$ 以内）の微小硬度が大きい³²⁾が、この部分には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が存在しているか（Fig. 2.19¹⁶⁾参照）、あるいは粗骨材による横拘束効果のために、ヴィッカース針を貫入するときに影響を受け、この部分の見掛けの微小硬度が大きくなる事が考えられる¹⁷⁾。しかし高炉スラグ微粉末を使用した配合においては、逆に骨材に近いほど微小硬度が小さくなる配合がほとんどである。これは、骨材の表面に界面と並行する形で発達した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 結晶が高炉スラグ微粉末の水和反応によって消費されたため、あるいは後述のように、セメントペースト部の自己収縮により、骨材とセメントペーストとの界面にギャップが生じ、横拘束効果が失われたためであると考えられる。

OP6ggs4-4000、OP6ggs4-6000およびOP6ggs4-8000を比較した場合、バルク部の微小硬度

に明確な差は見られないにもかかわらず、材令7日および28日においては、比表面積が大きいものほど遷移帯の微小硬度が大きく、その厚さも小さい。また、材令7日においてはOP6ggs4-4000は骨材との界面から $10\mu\text{m}$ の部分の微小硬度が大きく、この部分には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が存在しているとも考えられるが、OP6ggs4-8000の場合には界面から $10\mu\text{m}$ の部分の微小硬度は $20\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ の部分の微小硬度と同程度であり、既にこの時点で骨材表面に析出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が高炉スラグ微粉末の水和反応により消費されたか、あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は最初から析出しなかったものと考えられる。あるいは早期から自己収縮によるひび割れが生成していた可能性もある。いずれにせよ、高炉スラグ微粉末の比表面積の違いは、特に水和の初期段階において遷移帯の構造組成に影響を与えることは明らかであり、比表面積が大きいほど高炉スラグ微粉末の水和反応は早期から活発に起こると考えられる。

コンクリート中の鉄筋腐食の原因としては、塩化物イオン、二酸化炭素、酸素、水分がコンクリート中に浸入することが挙げられ、これらの物質はコンクリート中に大きな空隙が連続して存在すると浸透量が大きくなる。ここで言う大きな空隙とは遷移帯に多く存在する $50\mu\text{m}$ 以上の粗大な毛細管空隙であり、本実験ではセメントを高炉スラグ微粉末で置換することによってこの遷移帯が密実に充填されるが、その使用量、および比表面積によって密実さが異なることが確認できた。したがって、例えば配合設計の際に、遮塩性等の耐久性の向上を期待してセメントの一部を高炉スラグ微粉末で置換する場合には、水結合材比等を考慮して適切な置換率を設定する必要があるものと考えられる。本研究で検討した水結合材比34%の場合には、高炉スラグ微粉末置換率20%～60%の範囲においては、置換率60%の場合にもっとも物質透過抵抗性が高いものと考えられる。

3.3.4 蛍光顕微鏡による観察結果

蛍光顕微鏡による骨材とセメントペーストの界面の観察結果の例をPhoto 3.9～3.16に示す。真空含浸されたエポキシ樹脂は硬化セメントペースト中の多孔質な部分ほどよく浸透するので、写真中で明るく光っている部分は組織が脆弱な部分に対応する。各供試体とも骨材の周囲が光っており、この部分に脆弱な遷移帯が存在することがわかる。しかし、例えばPhoto 3.12に示すように、遷移帯は必ずしも骨材全周にわたって存在するわけではない。これは、骨材の表面電位が低く、形状的に析出中心となりやすい活性点を中心とし、遷移帯が形成されるため¹⁸⁾、その形成が均一ではないためであると考えられる。

また、エポキシ樹脂はバルク部分にも浸透するため、蛍光顕微鏡によって観察される骨材周りの明るい領域の幅と微小硬度測定で得られた実際の遷移帯の幅とはある程度の相関はあるものの一致せず、蛍光顕微鏡で観察される遷移帯幅はかなり大きくなる。Fig. 3.27に示すように、脆弱な遷移帯層に樹脂が容易に含浸されるのはもちろんのこと、比較的緻密なバルク部分にも、ある程度は樹脂は含浸される。したがって、図示するように、供試体の表面からのみで

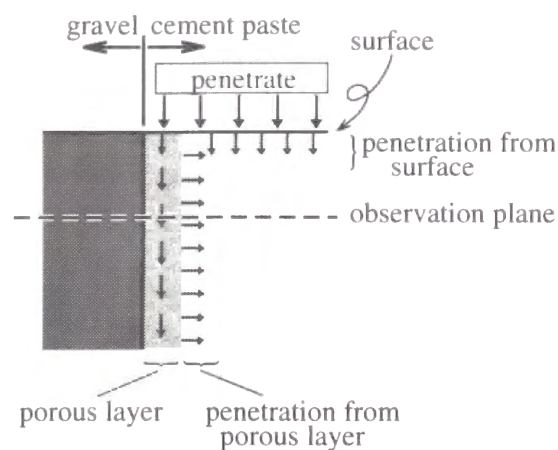


Fig. 3.27 Illustration of penetration of resin

はなく、遷移帯部分から浸透した樹脂が、供試体表面と平行する方向にも含浸されるものと考えられる。したがって、樹脂の含浸された部分は必ずしも遷移帯幅とは一致しない。

そこで、ここでは脆弱部とバルク部との相対評価を行うこととする。

(1) 石灰石微粉末の影響

水セメント比の高いOP6の場合には、既に述べたようにブリーディングを多量に生じたため、**Photo 3.9**のように打設時に骨材の下面側となった部分に、ブリーディングが原因と考えられる潜在ひび割れが存在している。微小硬度から判断されるOP6の遷移帯の幅が他の配合に比べて非常に大きいのは、このような潜在ひび割れの存在も影響するものと考えられる。しかし、OP6と水セメント比が同一のOP6Lp4 (**Photo 3.11**) ではこのような領域は観察されず、打設時における骨材の下面であっても、その部分の遷移帯は骨材の上面におけるものとほぼ同一であるのが観察できた。これは先程も述べたように、石灰石微粉末の表面に水が物理的に拘束され、そのためにブリーディングが減少したためと考えられる。

また、OP6Lp4-7000とOP6Lp4-6000のみは**Photo 3.13**に示すように、石灰石微粉末のフロックが観察された。これは石灰石微粉末の比表面積が大きく、その表面に拘束する水の量が多いため実際に練混ぜに寄与する自由水の量が少なく、十分に練混ぜを行うことができなかったためと考えられる。微小硬度の測定結果から粉体の比表面積をこれ以上増大させても遷移帯はこれ以上緻密化されないことが明らかなうえに、またバルク部にも石灰石微粉末のフロックに起因する欠陥部が増加するので、強度的、あるいは耐久性的にもかえって不利になる可能性があるものと考えられる。したがって水粉体比の低い領域で石灰石微粉末を有効に使用するためには、高性能減水剤等を用いて、粉体を適切に分散させる必要があるものと考えられる。

(2) 高炉スラグ微粉末の影響

高炉スラグ微粉末を用いた供試体の骨材とセメントペーストの界面の観察例を**Photo 3.16**に

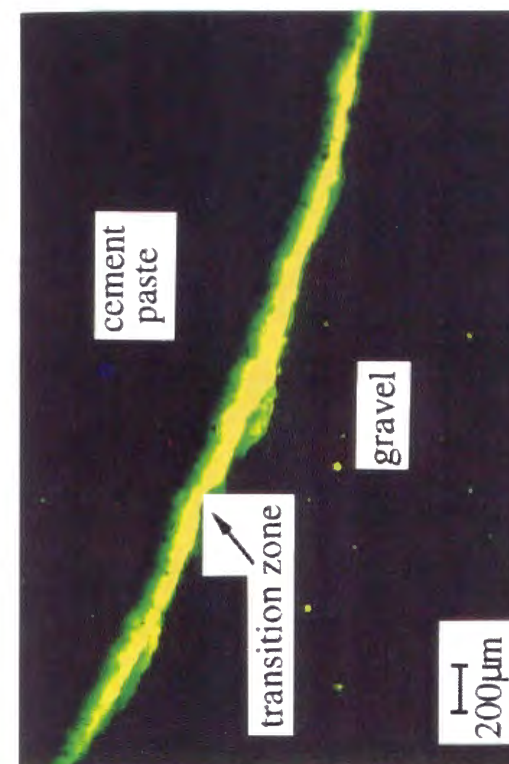


Photo 3.10 Interfacial zone of OP10 7days

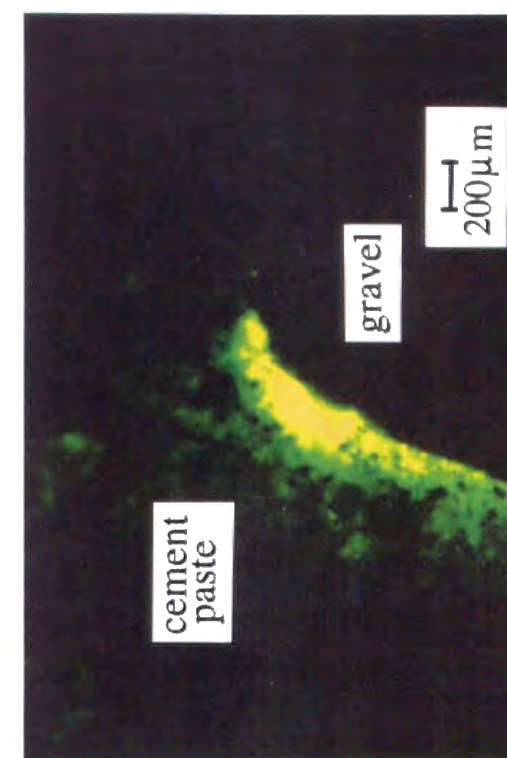


Photo 3.12 Interfacial zone of OP6Lp4-7000 7days

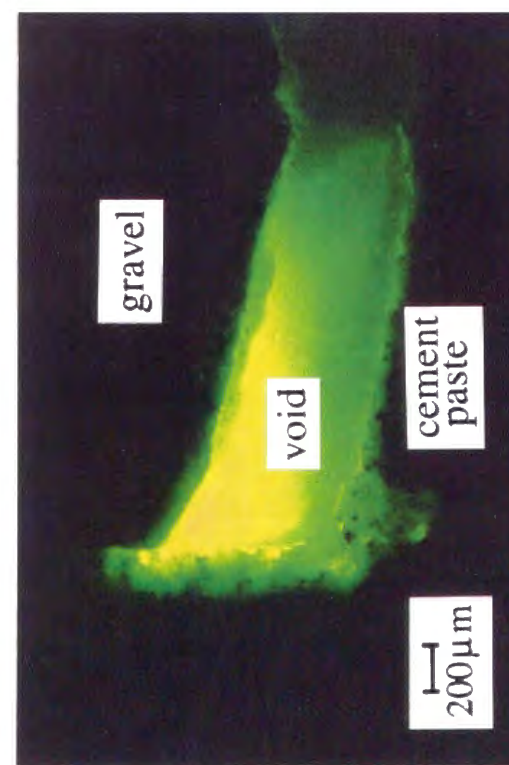


Photo 3.9 Bond crack of OP6 28 days beneath the gravel

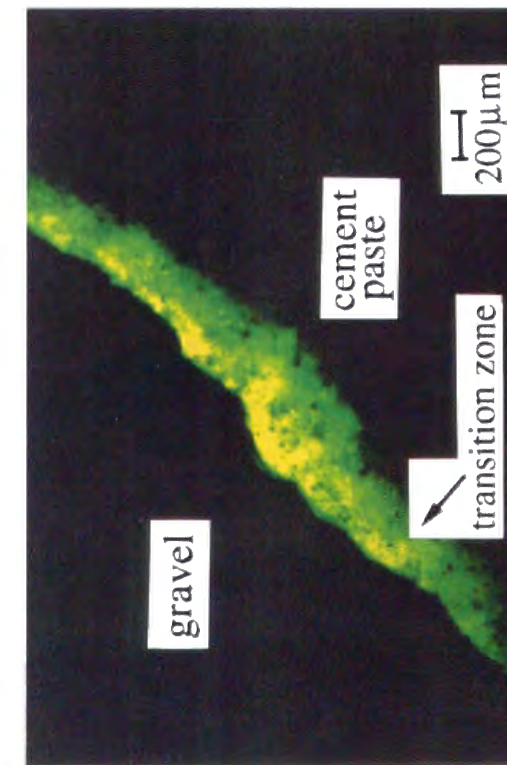


Photo 3.11 Interfacial zone of OP6Lp4-3000 7days

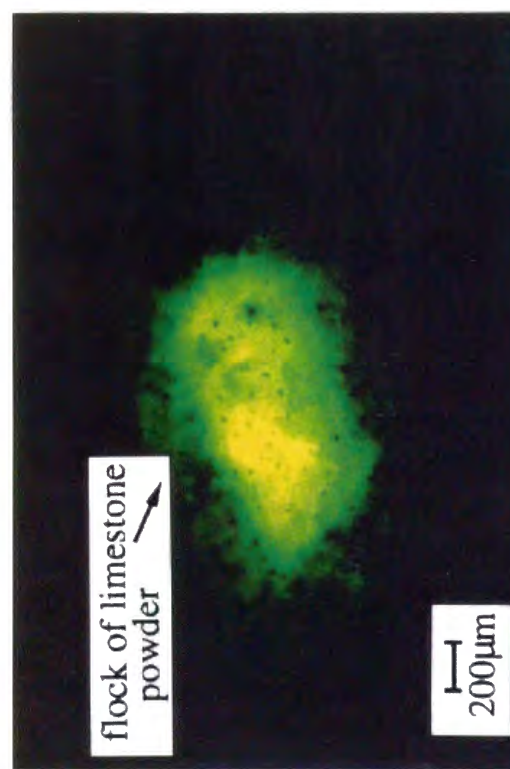


Photo 3.13 Flock of limestone powder of OP6Lp4-7000 7days

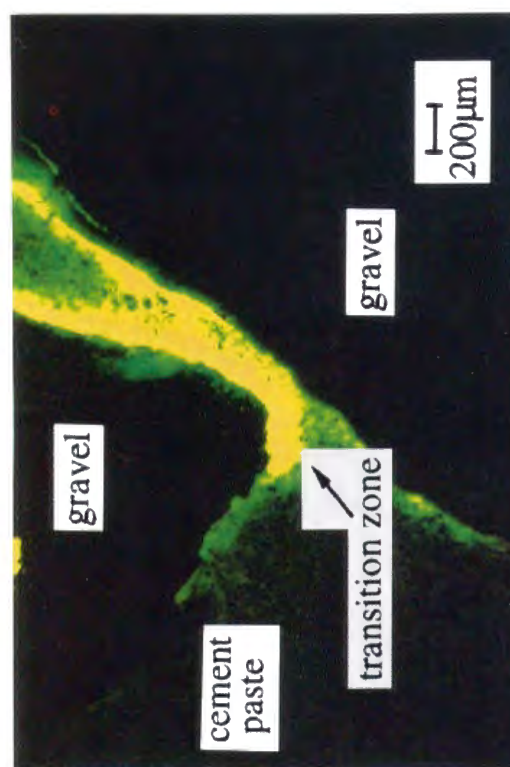


Photo 3.14 Interfacial zone of OP10 7days

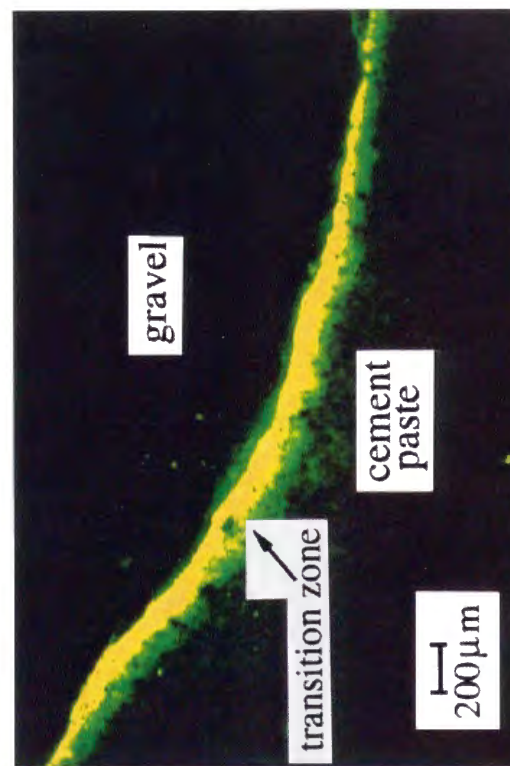


Photo 3.15 Interfacial zone of OP10 7days

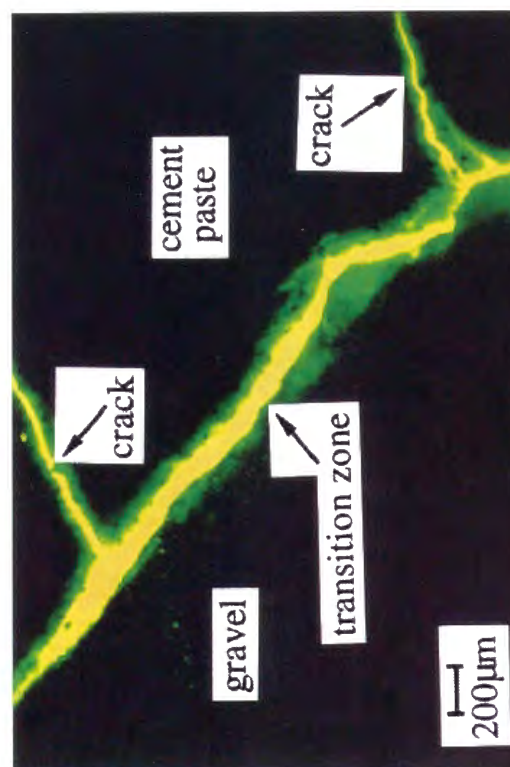


Photo 3.16 Interfacial zone and cracks of OP8gbs2-8000 3months

示す。高炉スラグ微粉末を使用した供試体においては、材令の経過にしたがってひび割れが発生した。さらに、骨材とセメントペーストとの界面にはギャップが存在することが確認された。

このひび割れの発生時期は、高炉スラグ微粉末の置換率が大きいほど、また使用した高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど早く、高炉スラグ微粉末の反応量に依存していると考えられる。セメントペーストは高炉セメントB種を使用した場合には他の結合材を使用した場合に比べて自己収縮が大きく、水セメント比が30%の場合には 1400μ 以上にもなることが報告されている¹⁹⁾。また、本実験においては供試体の水中養生が終了した直後に樹脂含浸を行っており、ひび割れが乾燥に起因するものとは考えにくいことから、これらのひび割れは自己収縮に起因するものと考えられる。

3.4 本章のまとめ

本章では、石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントの一部と内割置換した場合と、セメント量を減ずることなく外割添加した場合の、2つの場合について、石灰石微粉末が普通ポルトランドセメントの初期水和に与える影響について検討を行った。

また、普通ポルトランドセメントの一部を石灰石微粉末、あるいは高炉スラグ微粉末で内割置換したセメントペーストと粗骨材の界面の遷移帯の構造に対して調査、検討を行った。

その結果、本章の検討範囲からは、以下のような結果が得られた。

- (1) 石灰石微粉末を混和材として用いた場合、内割置換、外割添加の場合ともに、普通ポルトランドセメントの初期水和は促進され、発熱量が若干増加する。
- (2) 材令7日といったごく初期材令においては、石灰石微粉末の水和促進効果によって、セメントペースト、モルタルの強度が大きくなるが、その効果は材令28日の時点においてはほとんど観察されず、この時点での強度は水セメント比のみによって決定される。
- (3) セメントペースト、モルタルにおいて、石灰石微粉末の使用の有無にかかわらず、毛細管空隙量と強度のあいだにはよい相関関係があり、さらにモルタルにおいても、そのセメントペースト部分の細孔構造のみによって強度が決定される。
- (4) 同一水セメント比で比較した場合、石灰石微粉末を添加すると遷移帯の厚さはある程度減少する。これはフレッシュ時に石灰石微粉末の表面に水が物理的に拘束されるためであり、この領域の厚さは水セメント比ではなく、むしろ水粉体比と強い相関がある。
- (5) 使用した石灰石微粉末の比表面積の違いが遷移帯の構造に与える顕著な影響は見られないが、比表面積が大きな場合には、バルク部に石灰石微粉末のフロックが生じる。
- (6) 高炉スラグ微粉末を使用したセメントペーストは、骨材との界面が密実に充填される。この充填作用は材令初期から観察され、高炉スラグ微粉末の置換率が大きいほど、また高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど顕著である。

以上の結果から、石灰石微粉末を用いたセメント系材料は、材令のごく初期においては石灰石微粉末の影響を受け、通常とは異なる性状を示すものの、材令28日といった、ある程度の材令が経過した時点では、石灰石微粉末を非結合材と見なせば、少なくとも強度の面からは、通常のセメント系材料と同様に取り扱ってよいといえる。ただし、ここではセメントペーストおよびモルタルについての検討しか行っていないため、今後は石灰石微粉末を用いたコンクリートに関しても検討を行うことが必要であると思われる。特にここでは比較的低水粉体比の配合を対象として行なったのに対し、ブリーディングが生じやすい高水セメント比の場合には、石灰石微粉末の使用の有無によって粗骨材周囲の遷移帯の構造が異なることから、石灰石微粉末の使用はコンクリートの強度特性に大きな影響を与える可能性もある。

また、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末ともに、遷移帯の形成に対して、それぞれセメントとは異なる影響を与え、石灰石微粉末においては、粉体量の増加に伴うブリーディングの減少、高炉スラグ微粉末においては、潜在水硬性による反応生成物により、空隙が充填されることがあげられる。既に述べたように、遷移帯の存在は、強度、耐久性の両面から、セメント系複合材料の物性に大きな影響を与える。したがって、ここで明らかにした各混和材の特徴をよく把握したうえで、環境条件等も考慮し、適切な配合設計を行うことが望まれる。

参考文献

- 1) 内川浩：セメントペーストと骨材界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響，コンクリート工学，Vol. 33，No. 9，pp. 5-17，1995. 9
- 2) 谷川恭雄，森博嗣：高流動コンクリートのレオロジー，セメント・コンクリート，No. 558，1993. 8
- 3) 内田清彦：水和熱と強さ発現，わかりやすいセメント科学，セメント協会，pp. 22-34，1993. 3
- 4) C&C エンサイクロペディア，セメント協会，pp. 17-18，1996. 7
- 5) 坂井悦郎，中川晃次，三原敏夫，大門正機：フィラーセメント，セメント・コンクリート，No. 546，pp. 129-136，1992
- 6) 浅賀喜与志，久我比呂氏，川端輝政：各種炭酸カルシウム微粉末を混合したポルトランドセメント硬化帯の微細構造組織，第23回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp. 70-73，1996. 10
- 7) 李宗揆，大場陽子，坂井悦郎，大門正機：石灰石微粉末を多量に添加した C_3A - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 系の水和反応，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20，No. 2，pp. 13-18，1998. 7

- 8) 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム委員会報告書，日本コンクリート工学協会，pp. 6-11，1998. 5
- 9) J. C. Maso : Influence of the Interfacial Transition Zone on Composite Mechanical Properties, Interfacial Transition Zone in Concrete, E & FN SPON, pp. 103-116, 1996
- 10) High Performance Concrete : Yves Malier, E & FN SPON, p. 92, 1992
- 11) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価並びに遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート工学論文集，Vol. 4，No. 2，pp. 1-8，1993. 7
- 12) 吉野利幸，鎌田英治，桂修：空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証，コンクリート工学論文集，Vol. 7，No. 2，pp. 65-77，1996. 7
- 13) 例えば，R. J. Gray : Analysis of the Effect of Embedded Fiber Length on Fiber Debonding and Pull out from an Elastic Matrix, Journal of Materials Science, Vol. 19, pp. 861-870, 1984
- 14) D. Breton, A. Carles-Gibergues, G. Ballivy and G. Grandet : Contribution to the Formation Mechanism of the Transition Zone between Rock-Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 335-346, 1993
- 15) 小林孝一，久米生泰，宮川豊章，藤井學：石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートの微小硬度と付着性状，日本コンクリート工学協会第2回超流動コンクリートに関するシンポジウム論文報告集，pp. 149-156，1994. 6
- 16) Dannys Breton, André Carles-Gibergues, Gérard Ballivy and Jacques Grandet : Contribution to the Formation Mechanism of the Transition Zone between Rock - Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 335-346, 1993
- 17) 五十嵐心一：繊維補強セメント系複合材料における界面領域の組織と付着機構に関する研究，京都大学博士論文，1993. 8
- 18) 羽原俊祐，平尾宙，内川浩：セメントペーストと骨材の界面組織形成におよぼす骨材の表面構造の影響，第49回セメント技術大会講演集，pp. 32-37，1995. 5
- 19) 田澤栄一，宮沢伸吾，佐藤剛：セメントペーストの自己収縮，第46回セメント技術大会講演集，pp. 730-735，1992. 5

第4章

高流動コンクリートにおける塩分浸透性と鉄筋腐食

4.1 はじめに

近年、高流動コンクリートの研究が盛んに行われている。高流動コンクリートは変形性能に優れ、材料の高性能、高機能化にともない形状が複雑となり鉄筋が過密となったために締固め作業が困難な構造物、部材においても容易に打設が可能であるため、作業員による施工の善し悪しの影響を受けず、均質で耐久性に優れたコンクリートであるとされている。

一般に高流動コンクリートは低水セメント比であるため、硬化後の耐久性は良好であると考えられていが、従来、高流動コンクリートに関する研究は、フレッシュ時の性状、あるいは施工に関するものが多く、硬化後の性状に関するものはそれほど多くないのが現状である。

また一方、高流動コンクリートは水和熱抑制あるいはフレッシュ時における降伏値の低減を目的として、セメントに替わる混和材を使用するケースが多いことも特徴のひとつである。混和材の例としては高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、石灰石微粉末等があげられるが、これらコンクリート用混和材に関しては、ポルトランドセメントと比較して、耐久性状に与える影響について不明な点も多く、その使用にあたっては注意を要する場合もあると考えられる。

本章では、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末を使用した比較的高流動コンクリートへの塩分の浸透と、第3章でも検討を行った細孔構造との関係について考察をおこない、さらにはコンクリート中の鉄筋における腐食の発生および進行との関係について検討を行なう。

なお、ここでは高流動コンクリートとしては比較的高水結合材比である $W/B=40\sim55\%$ のものを対象とすることとした。

4.2 石灰石微粉末を用いた高流動コンクリート

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートにおける塩分浸透性と微細組織との関係を明らかにするため、以下のような検討を行った。

4.2.1 実験概要

(1) 使用材料および配合

使用材料を **Table 4.1** に示す。石灰石微粉末の比表面積の違いが硬化コンクリートの性状に与える影響を検討するために、比表面積が異なる2種類の石灰石微粉末を用いた。セメントと

Table 4.1 Properties of materials

Cement		Ordinary Portland cement, Specific gravity : 3.16, Blane fineness : 3320cm ² /g
Limestone powder	(7000)	Specific gravity : 2.73, Blane fineness : 6770cm ² /g
	(6000)	Specific gravity : 2.73, Blane fineness : 5840cm ² /g
Fine aggregate		River sand, Specific gravity : 2.58, Water absorption : 1.48%, Fineness modulus : 2.88
Coarse aggregate		Crushed stone, Specific gravity : 2.66, Maximum size : 20mm, Fineness modulus : 6.78
Super plasticizer		Naphthalene sulphonate acid

併せ用いた場合の粉体全体としての粒度分布を調整するために、セメントの比表面積が3320cm²/gであるのに対し、その比表面積は6770cm²/g (Lp(7000))、5840cm²/g (Lp(6000))と比較的大きなものを用いた。両者の成分はほぼ同一であり、CaCO₃の純度は97%以上である。また、配合を Table 4.2 に示す。ここでは2種類の高流動コンクリート (Lp-7000, Lp-6000) を使用したが、これらの高流動コンクリートは、使用した石灰石微粉末の比表面積のみが異なり、他の要因はすべて同一である。各配合名の数字は、使用した石灰石微粉末のおおよその比表面積を表す。また、石灰石微粉末の使用の有無が硬化コンクリートの性状に与える影響を検討するために、高流動コンクリートと単位水量、単位結合材量、単位細骨材量が同一の普通コンクリート (control) 供試体も作成した。高流動コンクリートは自己充填性を勘案し、目標スランプフローは65±5cm、目標Vロート流下時間は5～20秒とした。また、普通コンクリートの目標スランプは、一般によく用いられる値である7.5±1cmとした。

(2) 実験方法

100×100×200mmの角柱供試体を材令7日まで標準水中養生し、その後材令21日まで気中養生 (20℃, R.H.80±5%) を行った後、2側面以外をエポキシ樹脂でコートし、塩分濃度3% (Cl⁻換算) の塩水中に供試体の長軸方向に約2/3を浸漬した。浸透塩化物イオン量の測定は浸漬期間1か月、3か月、6か月および1年の時点で行い、供試体の樹脂を塗布していない表面から深さ10mmごとに試料を採取し、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」²⁾

Table 4.2 Mix proportions of concrete

Mixtures	W/C (%)	s/a (%)	Slump flow (Slump) (cm)	Unit mass (kg/m ³)				
				W	P		S	G
					C	Lp		
Lp-7000								
Lp-6000	55	51	65 ± 5	165	300	200	818	811
control		45.6	(7.5 ± 1)			0		1005

による電位差適定法を用いて全塩分量および50℃温水可溶性塩分量を測定した (Fig. 4.1 参照)。

また長さ300mmの鉄筋 (D10) の端部を研磨後、長さ500mmの絶縁被覆付きコード (14Ω/m vs 100V) をハンダ付けし、この部分を自己融着テープとエポキシ樹脂で被覆したもの2本を、鉄筋径の約2倍にあたる20mmのかぶりをモルタルスペーサをもちいて確保し、配筋した100×100×400mmの角柱供試体を作成し、塩分量測定用供試体と同様の養生を行った。その後、塩分濃度3% (Cl⁻換算) の塩水中に鉄筋位置まで浸漬し、飽和塩化銀電極 (Ag/AgCl) を照合電極に用いた重畳二重矩形波電流分極法 (電流10～100μA, 周波数0.1Hzと800Hzの矩形波重畳パルス) により自然電位、見掛けの分極抵抗の測定を行った (Fig. 4.2)。また、浸漬期間が

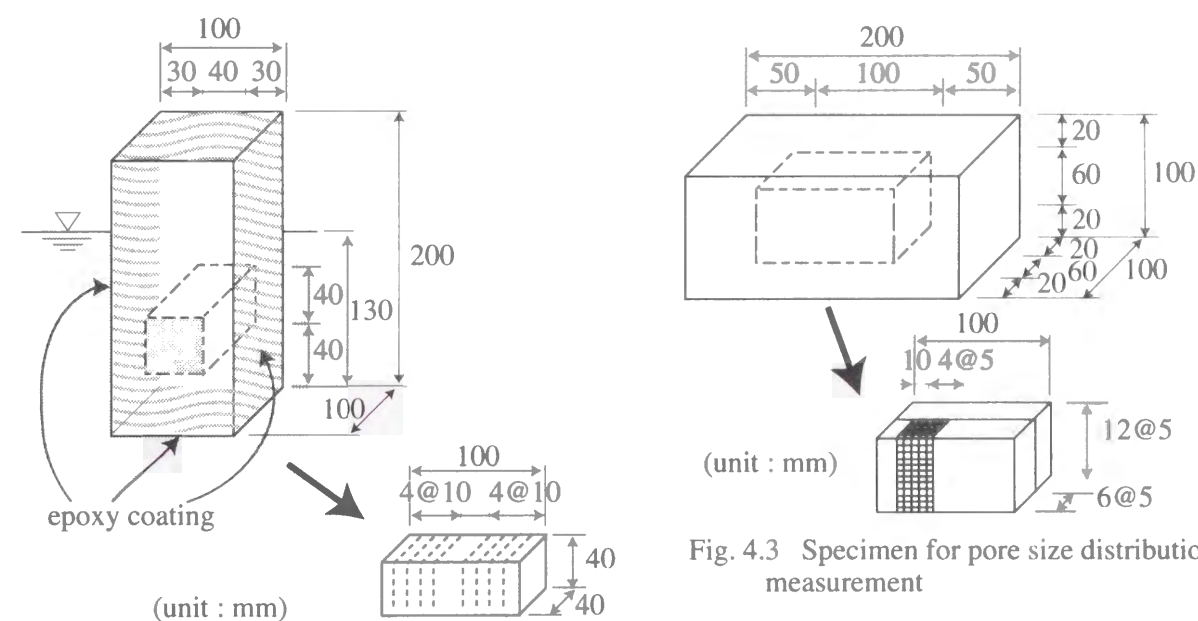


Fig. 4.3 Specimen for pore size distribution measurement

Fig. 4.1 Specimen for chloride content measurement

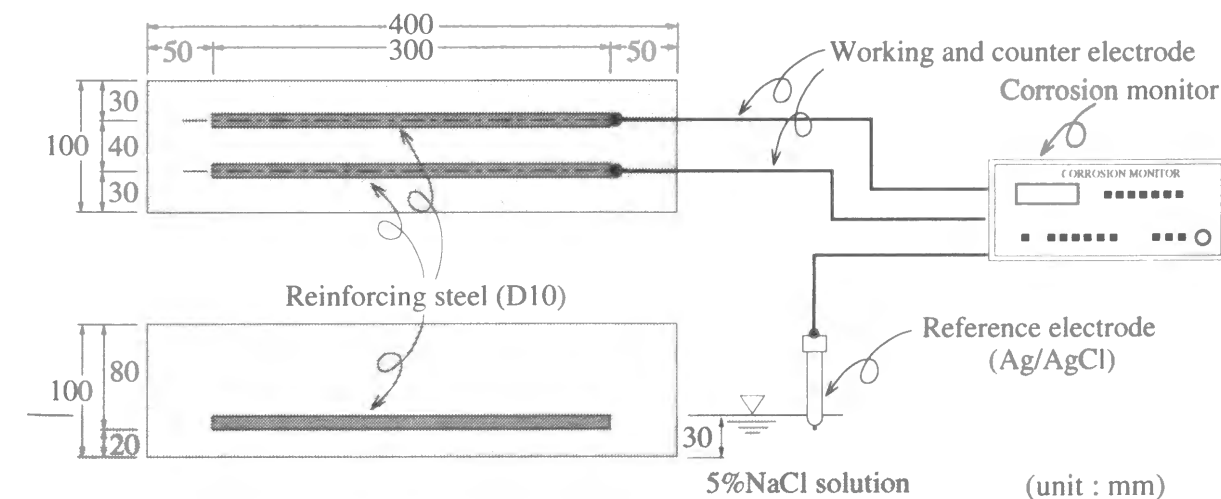


Fig. 4.2 Measurement of half-cell potential and polarization resistance

1年に達した時点で各配合の供試体のうち一部の鉄筋をはつりだし、鉄筋の腐食状況の確認を行った。

さらに、各配合のコンクリートについて100×100×200mmの角柱供試体を所定の材令まで標準水中養生を行った後、粗骨材を含む一辺5mmの立方体にオイルカッタにて切断し（Fig. 4.3），1日間エタノールに浸漬して水和の進行を抑制した後に、1週間常温で真空乾燥し、JCI「超流動コンクリート研究委員会」の方法に準じて³⁾、各配合につき同一材令において少なくとも2回以上、細孔径分布を測定した。

4.2.2 コンクリートの性状

いずれの配合も目標スランプフロー、目標Vロート流下時間、目標スランプを満足した（Table 4.3）が、Lp-6000は打設後にブリーディングが生じた。

4.2.3 細孔量

各材令におけるコンクリート中の細孔径分布をFig. 4.4に、全毛細管空隙量（6nm～2μm）を、6nm～20nm、20nm～50nm、50nm～100nmおよび100nm～2μmの別に、それぞれコンクリート質量に対する空隙の体積としてFig. 4.5に示す。

Fig. 4.4, Fig. 4.5から明らかなように、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートLp-7000は、比較用の普通コンクリートと同一単位水量、同一水セメント比であるにもかかわらず、異なる細孔径分布を有している。材令28日における高流動コンクリートLp-7000と普通コンクリートの結果を比較すると、全毛細管空隙量（6nm～2μm）はLp-7000の方が若干少ないだけであるが、普通コンクリートの20nm以上の細孔量に対して、Lp-7000の20nm以上の細孔量はかなり少なく、逆に普通コンクリートの6nm～20nmの細孔量に対して、高流動コンクリートLp-7000の6nm～20nmの細孔量は多く、材令28日の時点では、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートLp-7000の方が、普通コンクリートよりも、細孔組織が微細であるといえる。

モルタル、コンクリート中では、径が50nm～2μmの細孔は、骨材周囲の遷移帯と呼ばれる領域に集中しており、強度上の欠陥部、あるいは有害物質の浸透経路となる。第3章でも示したように、この多孔質な遷移帯は材令初期に生成され、ポゾラン等を用いない場合にはその

Table 4.3 Properties of concrete

Mixture	Slump flow (cm)	V funnel flowing time (sec)	Air (%)	Compressive strength at 28days age (MPa)
Lp-7000	73.5×66.0	5	4.2	39.8
Lp-6000	68.0×68.0	5	5.8	32.9
control	6.9*	-	2.6	37.4

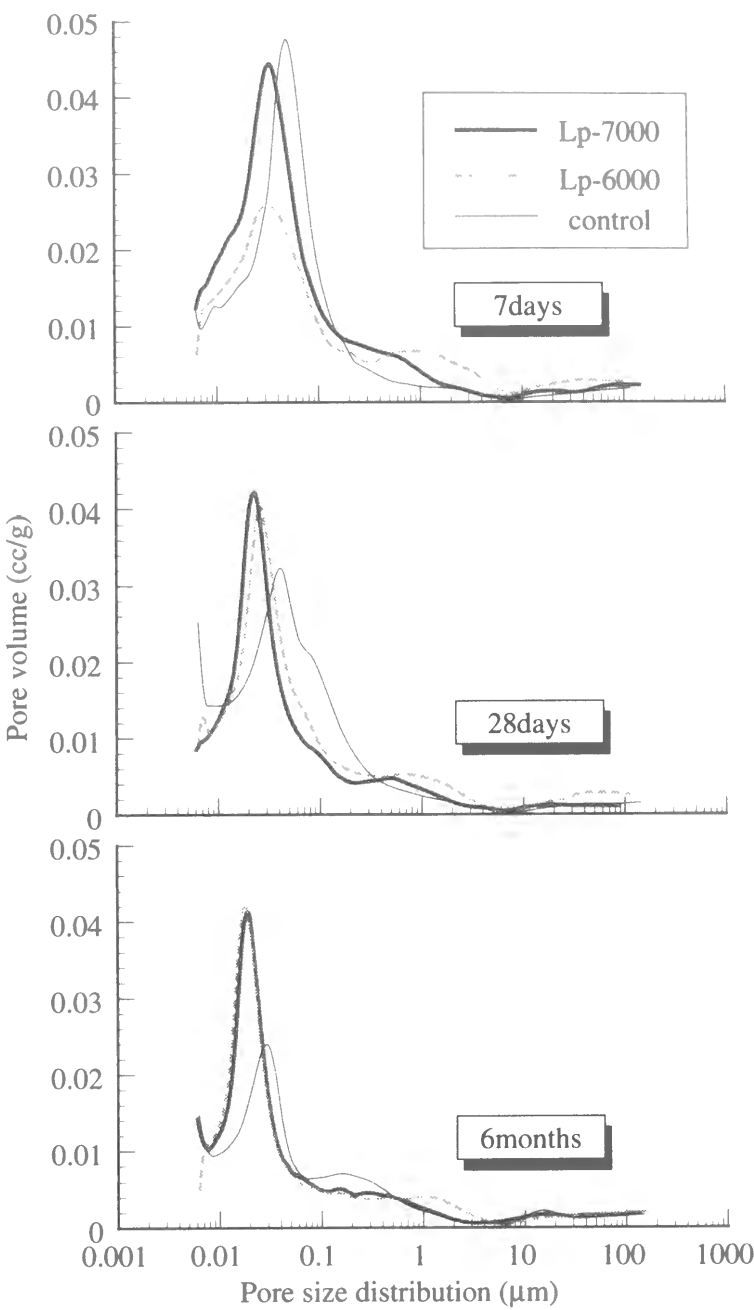


Fig. 4.4 Pore size distribution of concrete

後材令が経過しても水和生成物によって充填され密実化する事はほとんどないと考えられている⁴⁾。ここでも、普通コンクリート、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートともに、50nm以上の径の細孔の量は材令7日以降ほとんど変化する事はなく、材令3か月の時点では全毛細管空隙量は普通コンクリートの方が高流動コンクリートよりも少ないにもかかわらず、比較的粗大な20nm以上の細孔量は高流動コンクリートの方が少ないという結果になった。したがって、材令の極く初期に形成された多孔質な遷移帯が、長期材令においてもそのまま残留しているものと考えられ、第3章でも明らかにしたように、ブリーディングの抑制により遷移帯を緻密にする石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートは、同一水セメント比の普通コンクリートと比

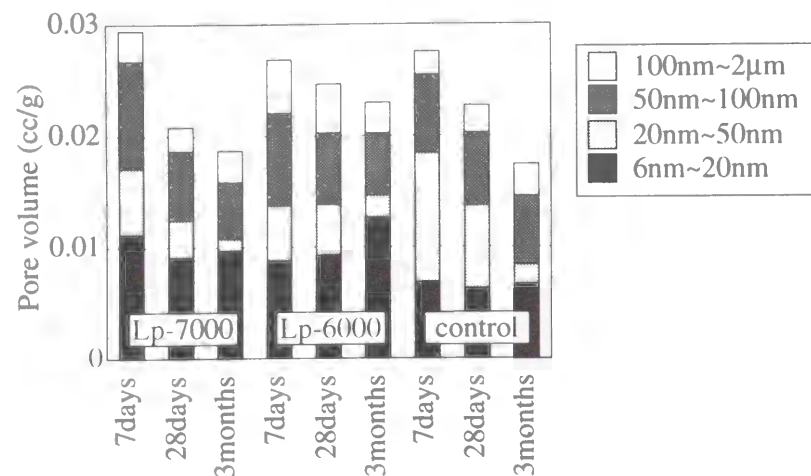


Fig. 4.5 Pore volume of concrete

較して、物理的な物質透過抵抗性に優れていると考えられる。

さらに、第3章でも明らかにしたように、石灰石微粉末をセメントと併せ用いた場合には、セメントの水和が促進されることが知られており⁵⁾、その結果、析出する水和物の量が多く、細孔量が減少し、組織が緻密となった可能性もある⁶⁾。ただし、第3章で得られた細孔量はセメントペースト、あるいはモルタルに関するもので、その周囲の遷移帯が大きな領域となりやすい粗骨材を含むコンクリートの細孔構造に対して石灰石微粉末の使用が与える影響に関しては、さらに検討を行う必要がある。

また、高流動コンクリートLp-7000は普通コンクリートと比較して、材令7日から材令28日にかけての細孔量の減少が著しく、それ以降の細孔量に顕著な変化はない。一方普通コンクリートは、Lp-7000よりも材令7日から材令28日にかけての細孔量の減少量は少ないのに対して、材令28日以降も細孔量の減少が進行しており、セメントの水和反応が継続していることがうかがえる。石灰石微粉末を使用した場合には、セメントの初期水和が促進された結果、材令28日の時点では普通コンクリートと比較して、存在する未水和セメント量が少ないために、それ以降はセメントの水和反応が普通コンクリートほど活発におこらなかったものと考えられる。

なお、Lp-6000においては材令7日以降の細孔量の減少が他の配合と比較して少なく、材令28日以降ではもっとも細孔量が多い。ブリーディングのためにセメントペースト部に不均質が生じ、良質な硬化体が形成されなかったものと考えられる。

4.2.4 塩分の浸透と細孔量の関係

各浸漬期間におけるコンクリート中の塩化物イオン量をコンクリート質量に対する濃度およびコンクリート容積に対する濃度に換算した結果をFig. 4.6に示す。石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートLp-7000は普通コンクリートに比べて若干ではあるが、表面から深さ1cm以上の部分への塩分の浸透量が少ない。

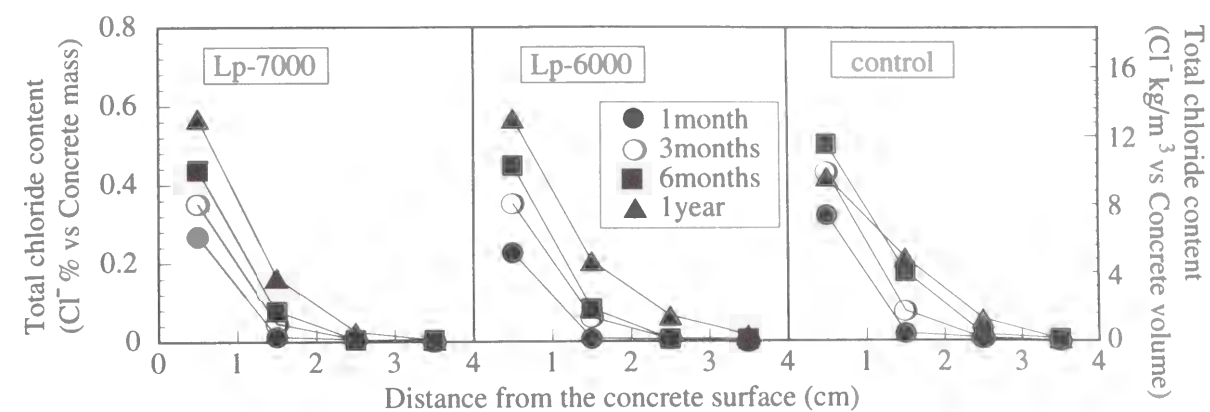


Fig. 4.6 Profiles of chloride ion content

また、浸漬1年におけるコンクリート中の全塩分量の分布から、正規確率用紙を用いてコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求め⁷⁾、細孔量との関係をFig. 4.7に示す。ただし、細孔量は材令3か月の時点のものを使用している。ここでは4種類の領域の細孔量との相関を比較したが、これらのうちでは50nm~2μmの粗大な毛細管空隙の量と塩化物イオンの見掛けの拡散係数との間に比例関係があると考えられる。従来、セメント系材料中のイオン透

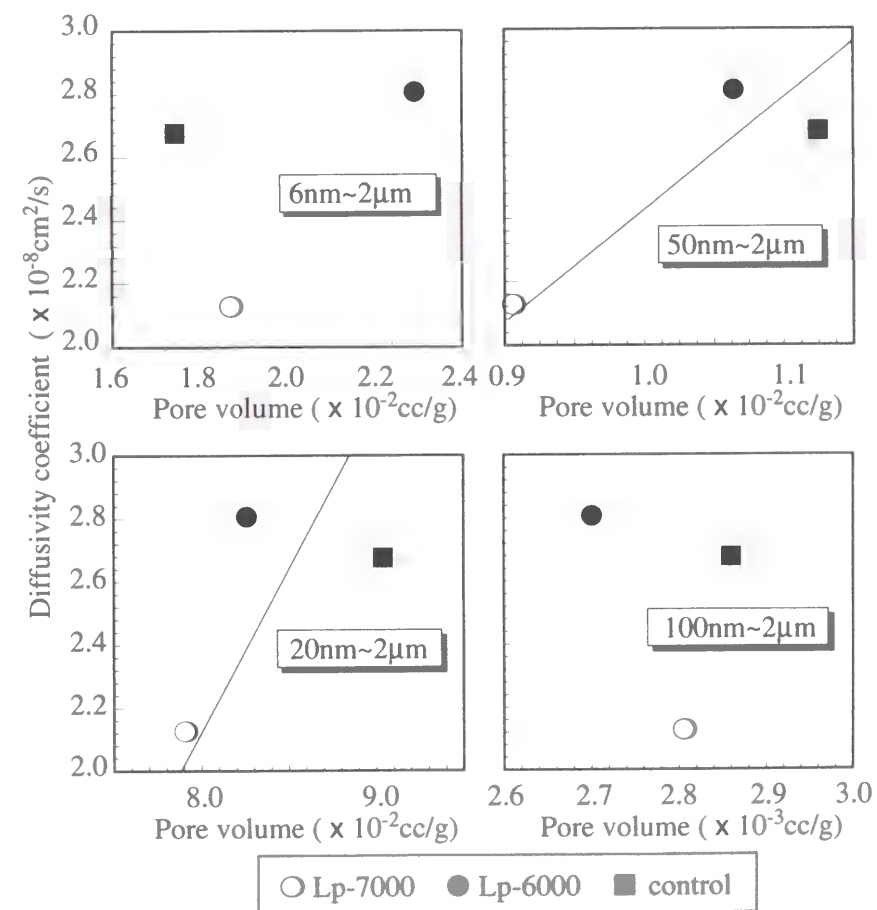


Fig. 4.7 Relationship between pore volume and diffusivity coefficient

過性は遷移帯に多く分布すると考えられる50nm～2μmの細孔量と良い相関にあると考えられており⁸⁾、本研究の結果もこれに近い結果となった。

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートLp-7000の拡散係数は、同一水セメント比の普通コンクリートよりも小さい。これは、20nmあるいは50nm以上の比較的粗大な毛細管空隙の量が少ないため、あるいは第3章の結果から、石灰石微粉末を使用したために塩化物イオンの移動経路となる骨材周りの遷移帯の幅が小さい⁹⁾ためであると考えられる。

また、ここでは塩化物イオンの見掛けの拡散係数は浸漬1年の時点の塩分浸透量から求めているのに対し、コンクリートの細孔量は材令3か月の時点のものを用いているが、先に述べたように20nm以上、あるいは50nm以上の細孔量は材令7日以降それほど変化していないため、考察結果にそれほど影響は与えないと考えられる。しかし、浸漬期間が十分長くない場合には供試体表面層の細孔が塩化物イオンで飽和せず、定常状態になく、また本研究においても、Fig. 4.6から浸漬期間が6か月から1年の間にも供試体表面層部分の塩化物イオン量は若干増加しているため、より正確な見掛けの拡散係数、あるいは塩分の固定も考慮した真の拡散係数を求めるためには、さらに長期にわたる実験の継続が必要であろう。

Fig. 4.8 にコンクリート中の全塩分量と可溶性塩分量の関係を示す。高流動コンクリートと普通コンクリートの間で顕著な差は生じなかった。セメント水和物中に固定される塩分量は石灰石微粉末の使用の有無に左右されず、セメント量のみ依存すると考えられる。米澤らによれば、セメント水和物中における塩分固定のメカニズムは、モノサルフェート型C₃A水和物の結晶間にイオン交換により塩化物イオンが固定され¹¹⁾、固定されていない塩化物イオン量が細孔溶液中に0.5M/φ以下の場合には¹²⁾固定塩分量と固定化されていない塩分量の間には一定の割合が保たれる。第3章でも述べたように、石灰石微粉末の使用は、セメントのエーライト相

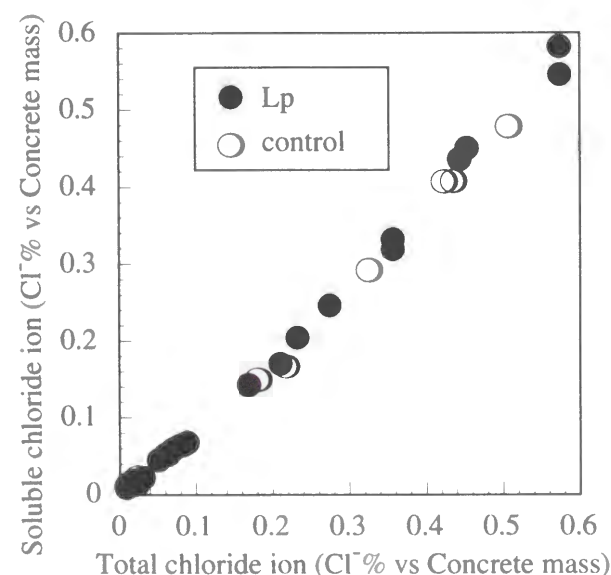


Fig. 4.8 Relationship between total chloride ion and soluble chloride ion

の水和に影響を与えるが、アルミネート相の水和にも影響を与えることが報告されている¹³⁾。したがって、石灰石微粉末を用いた場合には、塩分の固定化に対して何らかの影響を与えとも考えられるが、本研究においては石灰石微粉末の使用の有無の影響はほとんど確認できなかった。

4.2.5 供試体中の鉄筋腐食

塩水に浸漬したコンクリート中の鉄筋の自然電位をFig. 4.9に示し、見掛けの分極抵抗R(kΩ)と鉄筋の表面積A(cm²)の積の逆数(R×A)⁻¹を腐食速度指標と定義し、鉄筋の単位面積当たりの腐食速度の傾向としてFig. 4.10に示す。

ASTM C 876においては、鉄筋の自然電位E (V vs Ag/AgCl) に対する鉄筋の腐食状況を推定する目安を、以下のように定めている¹⁴⁾。

$$\begin{aligned} & \text{鉄筋の自然電位 } E \text{ (vs 飽和塩化銀電極) に対して} \\ & -90\text{mV} < E \quad : 95\% \text{の確率で腐食} \\ & -240\text{mV} \leq E \leq -90\text{mV} \quad : \text{不確定} \\ & E < -240\text{mV} \quad : 95\% \text{の確率で健全} \end{aligned} \quad (4.1)$$

また、鉄筋の分極抵抗と腐食量の関係は、腐食反応において鉄がすべて二価のイオンになると仮定すると、次式ようになる。

$$G = \frac{M}{2F_a} \int I_{corr} dt = K \times \frac{M}{2F_a} \times \int \frac{1}{R_p \times A_s} dt \quad (4.2)$$

G: 腐食減量 (g/cm²)
M: 鉄の原子量 (=55.8)
F_a: ファラデー数 (=96500C)
I_{corr}: 腐食電流密度 (A/cm²)
K: 比例定数 (V)
R_p: 分極抵抗 (Ω)
A_s: 鉄筋の表面積 (cm²)

したがって、分極抵抗が小さいほど腐食電流の値は大きくなるので、(R×A)⁻¹が大きいほど腐食電流の値は大きくなり、腐食速度は大きくなるとされている¹⁵⁾。また、ここでは対極は供試体中の対となった2本の鉄筋のうち、試料極以外の1本の鉄筋としたが、分極により試料極と対極の間に流れる電流の分布を求めることは本研究の目的ではないため、各鉄筋の全鉄筋表面

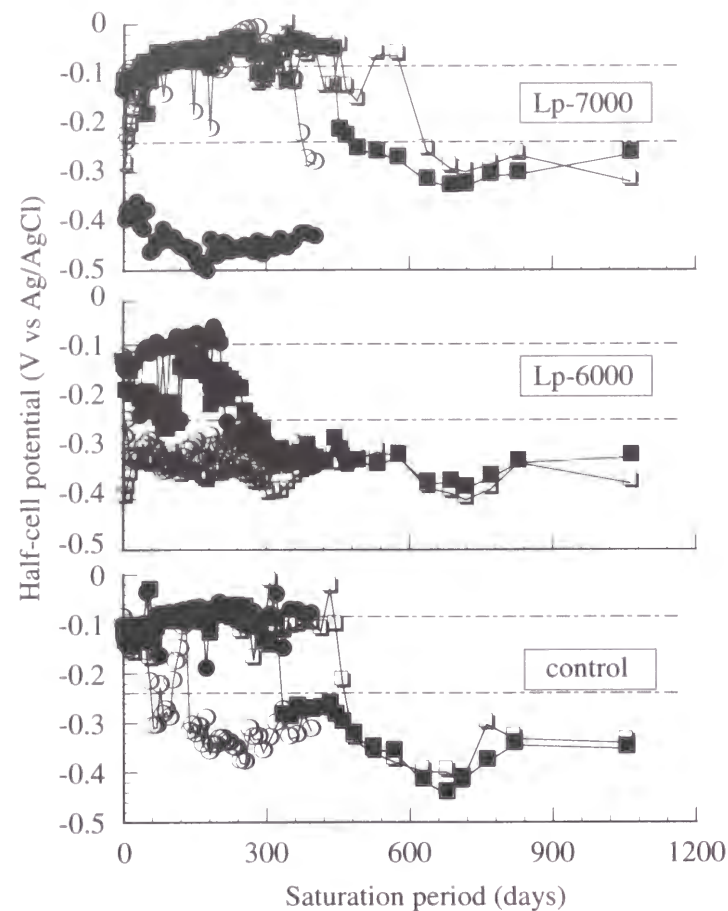


Fig. 4.9 Half-cell potential of steel bar

から均等に流入，流出するものと考え，鉄筋の表面積 A は鉄筋の全表面積とした．この場合，供試体間で若干の差はあるものの， $A_s \approx 75\text{cm}^2$ となる．

Fig. 4.9によると，Lp-7000 の鉄筋のうち1本は塩水に供試体を浸漬した直後から自然電位が大きく卑の傾向を示しており，Fig. 4.10の腐食速度指標も他に比べて大きいため，浸漬直後から鉄筋の腐食が進行していると考えられる．また，はつり出した鉄筋（Fig. 4.9，Fig. 4.10中では●○）において確認された食孔の数と，そのうち最大のものの大きさをTable 4.4に示すが，この鉄筋には実際に食孔が確認されたため，塩化物イオンによって不動態皮膜の破壊がなされたと考えられる．しかし，Fig. 4.6から鉄筋位置に塩化物イオンが到達するのは少なくとも浸漬期間1か月以上が経過した後であると考えられ，しかも鉄筋発錆に対する塩化物イオン量の限界はコンクリート容積に対して $1.2 \sim 2.5\text{kg/m}^3$ とされている¹⁶⁾¹⁷⁾．本実験で用いた高流動コンクリートは，いずれもスランプフロー $65 \pm 5\text{cm}$ ，Vロート流下時間 $5 \sim 20$ 秒で，Lp-7000 は打設直後のブリーディングもない，適切と考えられるフレッシュ性状を有する高流動コンクリートであった．しかし，浸透塩分量は鉄筋等の配置されていない型枠に打設されたコンクリートで測定したのに対し，鉄筋腐食の調査およびその電気化学手法による測定をおこなった供試体は，鉄筋に加えてそのかぶりを確保するためのスペーサが配置された型枠に対して打設をおこ

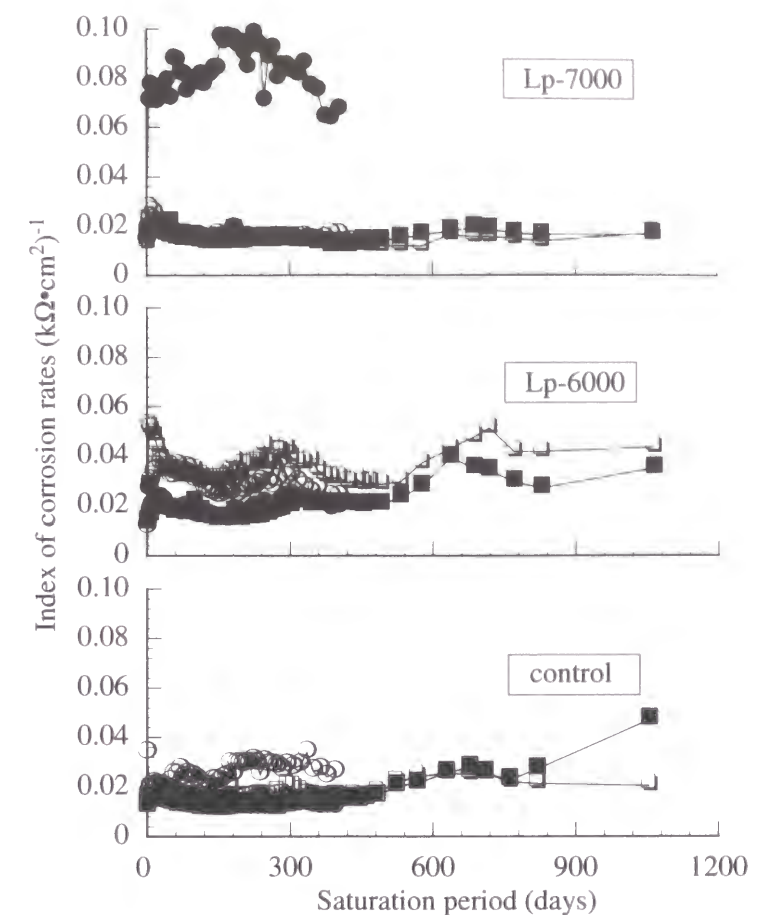


Fig. 4.10 Index of corrosion rates of steel bar

Table 4.4 Pit on steel bar

	Numbers of pit	Numbers of pit over 1mm	Maximum size of pit (mm)
Lp-7000-●	2	1	1.90×1.50
Lp-7000-○	0	0	-
Lp-6000-●	8	3	1.25×1.40
Lp-6000-○	53	33	3.65×4.40
control-●	0	0	-
control-○	14	2	1.50×1.70

なっている．また，Table 4.4 に示した食孔はいずれもスペーサ近辺に多く分布していた．したがって，型枠内に障害が存在する場合には，スランプフロー値とVロート流下時間から適切なフレッシュ性状を有すると考えられる高流動コンクリートでも，完全に充填できない場合があり，本研究の場合にはスペーサと高流動コンクリートの界面が欠陥部となり，そこから塩分が浸透したものと考えられる．しかし，はつり出したLp-7000 の鉄筋の残りの1本は健全であり，今回はつらなかつた残り2本の鉄筋も自然電位，腐食速度指標から健全であると考えられる．また一方，Lp-6000 はどの鉄筋もFig. 4.9，4.10から腐食傾向にあると判断され，確認され

た食孔数も多かった。既に述べたように、Lp-6000はLp-7000と比較して鉄筋位置における塩化物イオン量も多く、またブリーディングがみられたために、鉄筋下面あるいはスペーサと打設したコンクリートの界面等に脆弱な欠陥部が形成され、その部分から塩分が浸透した可能性がある。

鉄筋の腐食と自然電位の間により相関があると仮定すると、Fig. 4.9より、浸漬直後より腐食が生じたものを除くと、鉄筋近傍に塩分が到達し、鉄筋腐食に対する限界濃度を上回って、鉄筋に腐食が生じたのは、高流動コンクリートLp-7000で浸漬350～620日、普通コンクリートで浸漬320～450日であると考えられる。また一方、鉄筋発錆に対する塩化物イオン量の限界量と考えられている $1.2 \sim 2.5 \text{ kg/m}^3$ を考慮すると¹⁶⁾¹⁷⁾、Fig. 4.6から、鉄筋位置に相当する深さ2～3cmの位置の平均の塩分量が、上記の鉄筋発錆に対する塩化物イオン量の限界量の下限值と考えられている 1.2 kg/m^3 に達するのは、高流動コンクリートで浸漬期間1年以上、普通コンクリートで浸漬期間1年弱の時点であり、いずれの配合においてもFig. 4.9より推定される鉄筋腐食発生時期とはほぼ一致した。したがって、同一単位水量、水結合材比、同一単位細骨材量の普通コンクリートと適切な配合を有する石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートとを比較した場合、高流動コンクリートの方が鉄筋防食性能が優れているといえる。

また、浸漬期間が約1年に達した時点では、Lp-7000の記号○は、孔食が全く生じていなかった。この鉄筋のはつりだした時点での自然電位は約 -0.3 V で腐食領域にあるにもかかわらず、腐食が観察されなかったのは、鉄筋位置に塩化物イオンが到達し自然電位が卑変したのは、はつり出しを行った直前であり、この時点で鉄筋不動態被膜は破壊されているものの、腐食生成物が蓄積するのに十分な時間がなかったためであると考えられる。また、腐食が初期に生じたLp-7000の記号●以外では、鉄筋のスペーサ近傍に腐食が集中して生じていることはなかったため、各電気化学的手法による測定値はスペーサの存在に起因せず、純粋にコンクリート中の塩分の移動が反映された結果であると考えられる。

Fig. 4.11に浸漬期間が1年に達した時点ではつり出した各鉄筋の、その時点での自然電位と腐食速度指標の関係を示す。また、食孔が観察されたものは黒塗りの記号で、食孔が認められなかったものは白抜きの記号で示した。

これらの間には比較的良好な相関が見られ、自然電位が卑なものは腐食速度指標が大きくなる傾向が見られた。しかし、腐食傾向、腐食発生可能性の指標である自然電位の値が、 -0.24 V より貴な場合には自然電位が変化しても腐食速度指標はほとんど変化しないのに対して、自然電位が -0.24 V より卑で腐食が生じていると考えられる場合には、腐食速度指標は急激に大きくなった。したがって、自然電位の測定値のみからは腐食の有無を判定することは可能であっても、腐食が生じた場合にはその反応の進行状況を判定するのは困難であるといえる。

また、腐食電流量に対応する腐食速度指標は測定時点での腐食反応の進行状況を示しているため、式(4.2)から、腐食速度指標を浸漬開始時から浸漬1年の時点まで時間積分した値、す

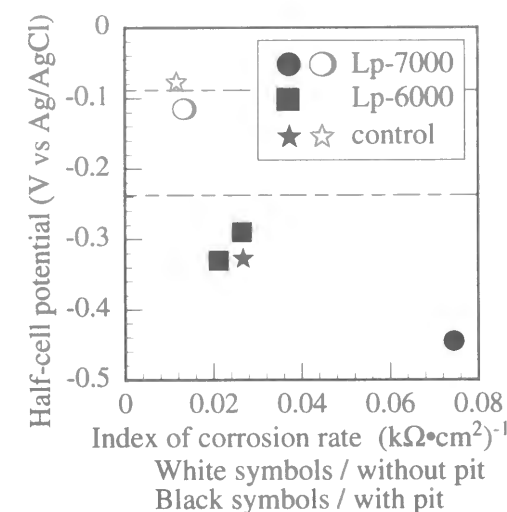


Fig. 4.11 Relationship between half-cell potential and index of corrosion rate

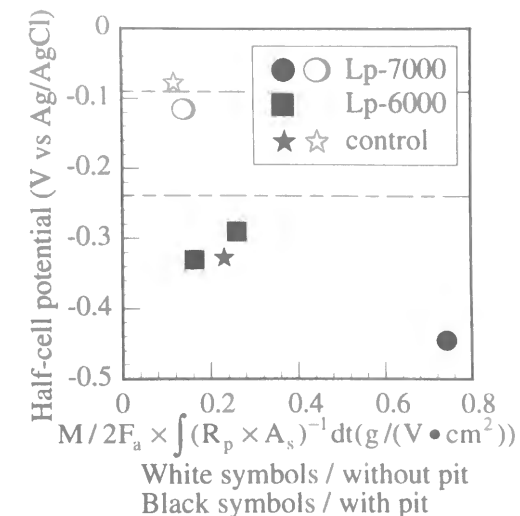


Fig. 4.12 Relationship between half-cell potential and integrated index of corrosion loss

なわち腐食反応量に対応する値を求め¹⁸⁾、その自然電位との関係をFig. 4.12に示す。Fig. 4.11とはほぼ同じ結果となり、自然電位 -0.24 V 付近を境界として両者の関係は異なるものとなった。

以上から、同一単位水量、同一水結合材比、同一細骨材量の普通コンクリートと石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートを比較した場合、物質透過抵抗性、鉄筋防食性能は高流動コンクリートの方が若干優れているという結果が得られた。

4.3 高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリート

次に、高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートにおける塩分浸透性と微細組織との関係を明らかにするため、以下のような検討を行った。

4.3.1 実験概要

(1) 使用材料および配合

使用材料をTable 4.5に示す。現在一般に入手が容易に可能で、高流動コンクリート用混和材として用いられている比表面積が異なる3種類の高炉スラグ微粉末を使用し、比表面積の違いが硬化コンクリートの性状に与える影響を検討した。細骨材は海砂(表中s)と砕砂(表中c)を7:3(重量比)で混合したもの、粗骨材は最大粒径が 20 mm のもの(表中l)と 13 mm のもの(表中s)を4:6(重量比)で混合したものをを用いた。

配合をTable 4.6に示す。ここでは5種類の高流動コンクリートを用い、使用した高炉スラグ微粉末の比表面積の違いに加え、高炉スラグ微粉末の使用の有無あるいは使用量による影響を検討するために、既往の研究を参考にして¹⁹⁾、その使用量を3段階(0 g/m^3 , 30 g/m^3 および 60

Table 4.5 Properties of materials

Cement		Ordinary Portland cement Specific gravity : 3.15, Blane fineness : 3260cm ² /g
Ground granulated blast furnace slag	(8000)	Specific gravity : 2.90, Blane fineness : 7950cm ² /g
	(6000)	Specific gravity : 2.90, Blane fineness : 5960cm ² /g
	(4000)	Specific gravity : 2.90, Blane fineness : 4100cm ² /g
Fine aggregate	(s)	Seashore sand, Specific gravity : 2.56, Water absorption : 1.53%, Fineness modules : 2.29
	(c)	Crushed sand, Specific gravity : 2.52, Water absorption : 2.05%, Fineness modules : 3.12
Coarse aggregate	(l)	Crushed stone, Specific gravity : 2.65, Maximum size : 20mm, Fineness modules : 7.18
	(s)	Crushed stone, Specific gravity : 2.52, Maximum size : 13mm, Fineness modules : 5.97
Super plasticizer		Polycarboxylic acid
Viscosity agent		Cellulose ether

Table 4.6 Mix proportions of concrete

Mixtures	W/B (%)	s/a (%)	Slump flow (cm)	Unit mass (kg/m ³)						
				W	B		S	G	SP B x%	VIS W x%
					C	Sg				
ggbbs0		49.2			457	0	787		2.5	0.20
ggbbs30-8000									1.2	0.15
ggbbs30-6000	40	49.0	65± 5	185	370	87	784	822	1.2	0.15
ggbbs30-4000									1.5	0.10
ggbbs60-6000		48.8			284	173	780		1.2	0.15

0 /m³) に設定した。また、本章4.2節においては粉体系高流動コンクリートを用いたが、ここでは潜在水硬性を有する高炉スラグ微粉末を用いることとしたため、粉体系高流動コンクリートとすると、非常に水結合材比が小さく強度が過剰なものとなるため、増粘剤を用いて単位粉体量を小さくする増粘剤系高流動コンクリートとすることとした。

これら高流動コンクリートは単位水量、水結合材比、単位粗骨材量を同一とした。また、高流動コンクリートの自己充填性を勘案し、目標スランプフローは65±5cm、目標Vロート流下時間は5～20秒とした。

(2) 実験方法

100×100×200mmの角柱供試体に材令28日まで標準水中養生、その後材令2か月まで気中養生を行った後、本章4.2.1項と同様の浸漬条件、測定方法で全塩分量および50℃温水可溶性塩分

量を測定した (Fig. 4.1参照)。

また本章4.2.1項と同様に、コードを付けた長さ300mmの鉄筋 (D10) を、モルタルスパーサを用いてかぶり20mmとして2本ずつ配筋した100×100×400mmの角柱供試体を各配合6体ずつ作成し、塩分量測定用供試体と同様の養生を行った後、本章4.2.1項と同様の条件で自然電位、見掛けの分極抵抗 (電流10～100μA、周波数0.1Hzと800Hzの矩形波重畳パルス) の測定を行った (Fig. 4.2参照)。また、浸漬期間が1年に達した時点で各配合の供試体のうち1体の鉄筋をはつりだし、鉄筋の腐食状況の確認を行った。

さらに、供試体の細孔径分布の測定を行ったが、試験を簡便にし、また試料間のばらつきを減ずるために、各配合のコンクリートをウェットスクリーニングしたモルタルの40×40×160mmの供試体を所定の材令まで標準水中養生を行った後、1辺10mm程度の立方体に切断し、本章4.2.1項と同様の条件で細孔径分布を測定した。

4.3.2 コンクリートの性状

ほとんどの配合において目標スランプフロー、目標Vロート流下時間を満足した (Table 4.7)。ggbbs30-8000のみは、スランプフローが目標値を上回ったが、目視により十分な流動性および分離抵抗性を有していると判断されたので、そのまま打設を行なった。

4.3.3 細孔量

各材令におけるウェットスクリーニングモルタルの細孔径分布をFig. 4.13に、全毛細管空隙量 (6nm～2μm) を、6nm～20nm、20nm～50nm、50nm～100nmおよび100nm～2μmの別に、それぞれモルタル質量に対する空隙の体積として、Fig. 4.14に示す。

高炉スラグ微粉末はセメントの水和によって生成したCa(OH)₂を刺激材として反応し、C-S-Hなどを生成する。したがって、その反応機構および反応時期はセメントと高炉スラグ微粉末の混合比に大きな影響を受けると考えられる。本研究では材令28日の時点では、最も比表面積の大きな高炉スラグ微粉末を用いた ggbbs30-8000を除き、高炉スラグ微粉末を用いたいずれの

Table 4.7 Properties of concrete

Mixture	Slump flow (cm)	V funnel flowing time (sec)	Air (%)	Compressive strength at 28days age (MPa)	Compressive strength at 6months age (MPa)
ggbbs0	68.5×71.0	13	1.4	74.6	79.1
ggbbs30-8000	73.0×71.5	10	1.9	65.5	76.4
ggbbs30-6000	64.5×61.5	16	2.8	61.3	82.0
ggbbs30-4000	70.0×67.0	10	3.5	63.2	70.1
ggbbs60-6000	68.0×67.0	14	2.6	65.8	74.8

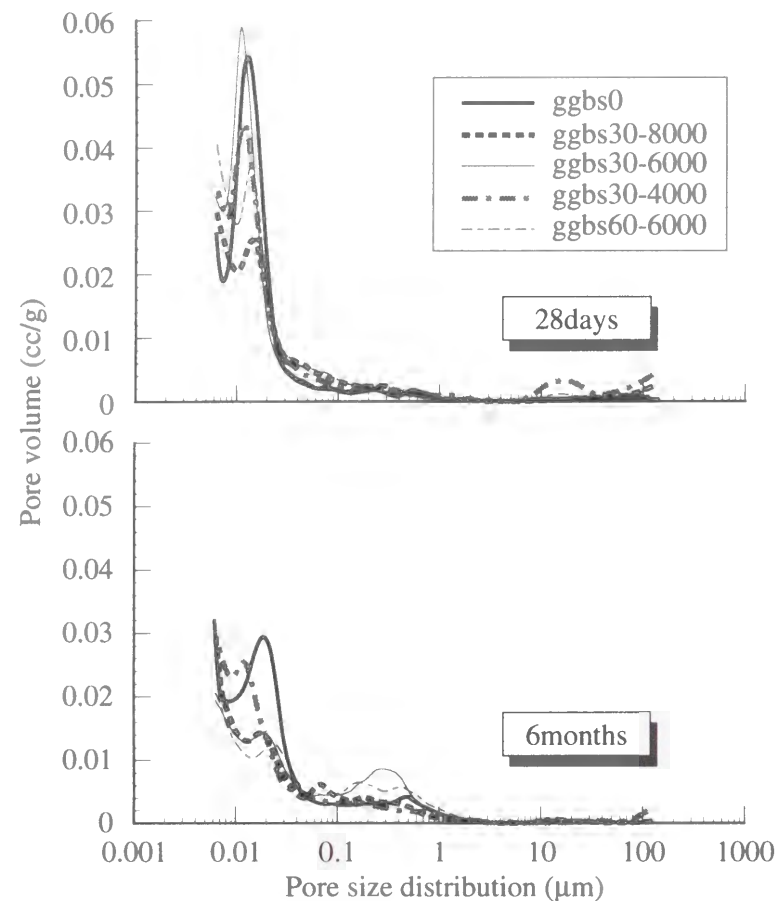


Fig. 4.13 Pore size distribution of wet-screened mortar

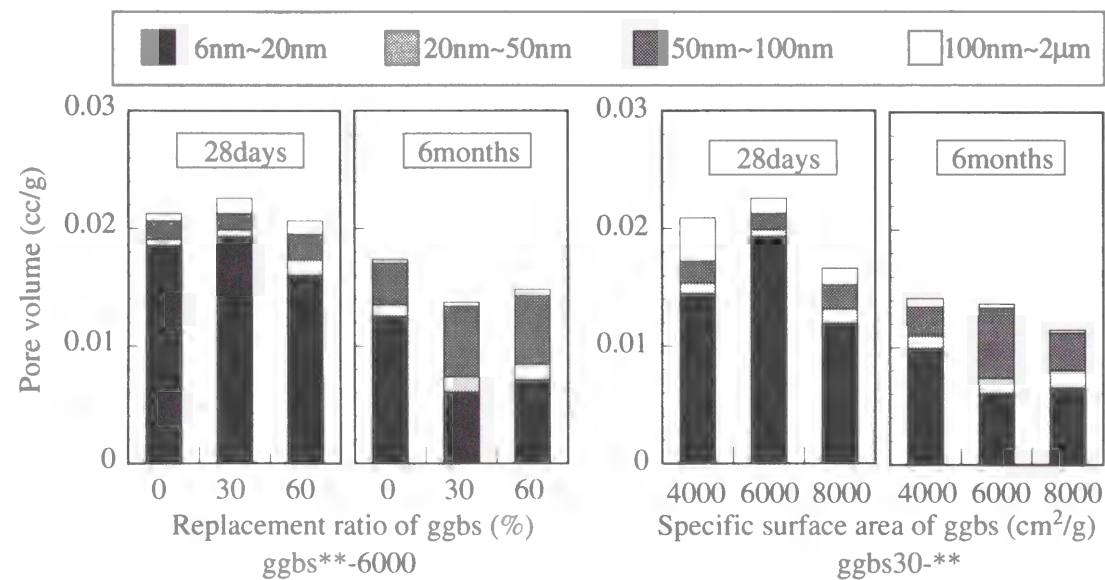


Fig. 4.14 Effect of replacement ratio and specific surface area of ggbs on pore volume of wet-screened mortar

配合も全毛細管空隙量（6nm～2μm）が ggbbs0 とほとんど同じか若干大きいのに対し、材令6か月の時点では高炉スラグ微粉末を用いたいずれの配合も ggbbs0 よりも細孔量が小さかった。このような現象は上記のような高炉スラグ微粉末の硬化反応に密接な関係があると考えられる。高炉スラグ微粉末の硬化反応は材令7日の時点で既に生じているが⁸⁾⁹⁾、セメントと比較して総じて反応時期は遅いとされている。材令28日から材令6か月にかけての毛細管空隙量の減少量は、高炉スラグ微粉末を用いたものの方が大きい、材令初期での反応量が少ないのに対して、反応が長期にわたって継続し、細孔が水和物生成物によって充填されていったためであると考えられる。

高炉スラグ微粉末の使用量が同一の ggbbs30 同士を比較すると、いずれの材令でも比表面積が最も大きな高炉スラグ微粉末を用いた ggbbs30-8000 の細孔量が最も小さくなった。比表面積の大きな高炉スラグ微粉末ほど水、各種イオンとの接触面積が大きくなるために、反応が活発におこるためであると考えられる。

一方、各配合の全毛細管空隙量のうち50nm以上の細孔量の占める割合は、材令28日のものよりも材令6か月のものの方が大きい、という結果になった。高炉スラグ微粉末を用いた場合には、骨材周囲に一旦形成されたポーラスな遷移帯が高炉スラグ微粉末の反応生成物によって充填されるため⁸⁾、粗大な毛細管細孔は減少すると考えられるが、骨材を含む低水セメント比のセメント系材料は乾燥、脱水によってマイクロクラックが発生しやすく、さらに高炉スラグ微粉末を含む配合の場合は遷移帯が充填されるために、収縮によって発生した応力が緩和されず、この傾向は顕著である（第3章参照）⁹⁾。このマイクロクラックは幅が数μm以下の微細なものであり、本研究で測定された50nm以上の細孔量にはこのようなマイクロクラックに水銀が圧入された測定結果も含まれていると考えられる。したがって、細孔径分布測定に先立つ試料乾燥の過程について、今後検討が必要であると考えられる。

4.3.4 塩分の浸透と細孔量の関係

各浸漬期間におけるコンクリート中の塩化物イオン量をコンクリート質量に対する濃度およびコンクリート容積に対する濃度に換算した結果をFig. 4.15に示す。一般に高炉スラグ微粉末あるいは高炉セメントを用いたコンクリートは、普通ポルトランドセメントのみを用いたコンクリートと比較して遮塩性に優れている。本研究においても高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートは、用いていないものと比較して内部への塩分浸透量が少なく、ggbbs0では材令3か月の時点で表面から1～2cmの部分に塩分が浸透しているのに対し、高炉スラグ微粉末を用いた各配合は浸漬1年の時点でも塩分はこの部分にはほとんど浸透していない。

浸漬1年におけるコンクリート中の全塩分量の分布から正規確率用紙を用いてコンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数を求め⁷⁾、細孔量との関係をFig. 4.16に示す。ただし、ggbbs0に関しては浸漬6か月の時点での全塩分量、細孔量はすべての配合で材令6か月の時点の

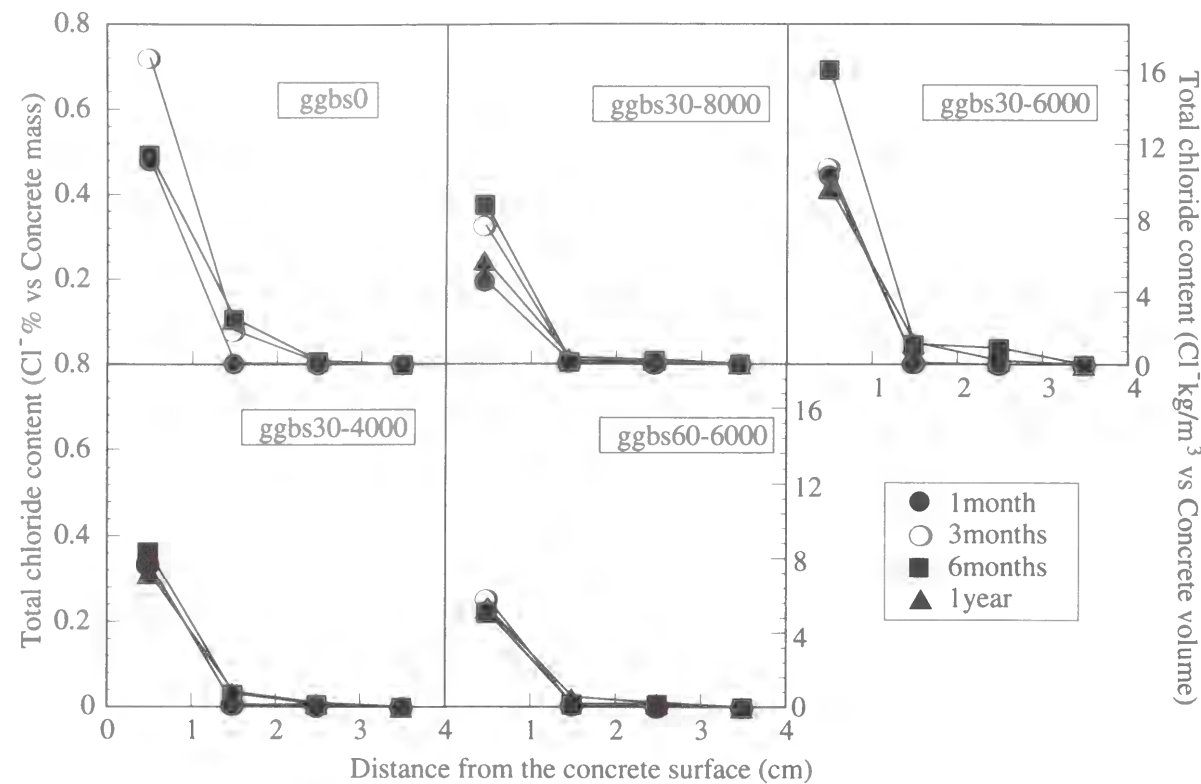


Fig. 4.15 Profile of chloride ion content

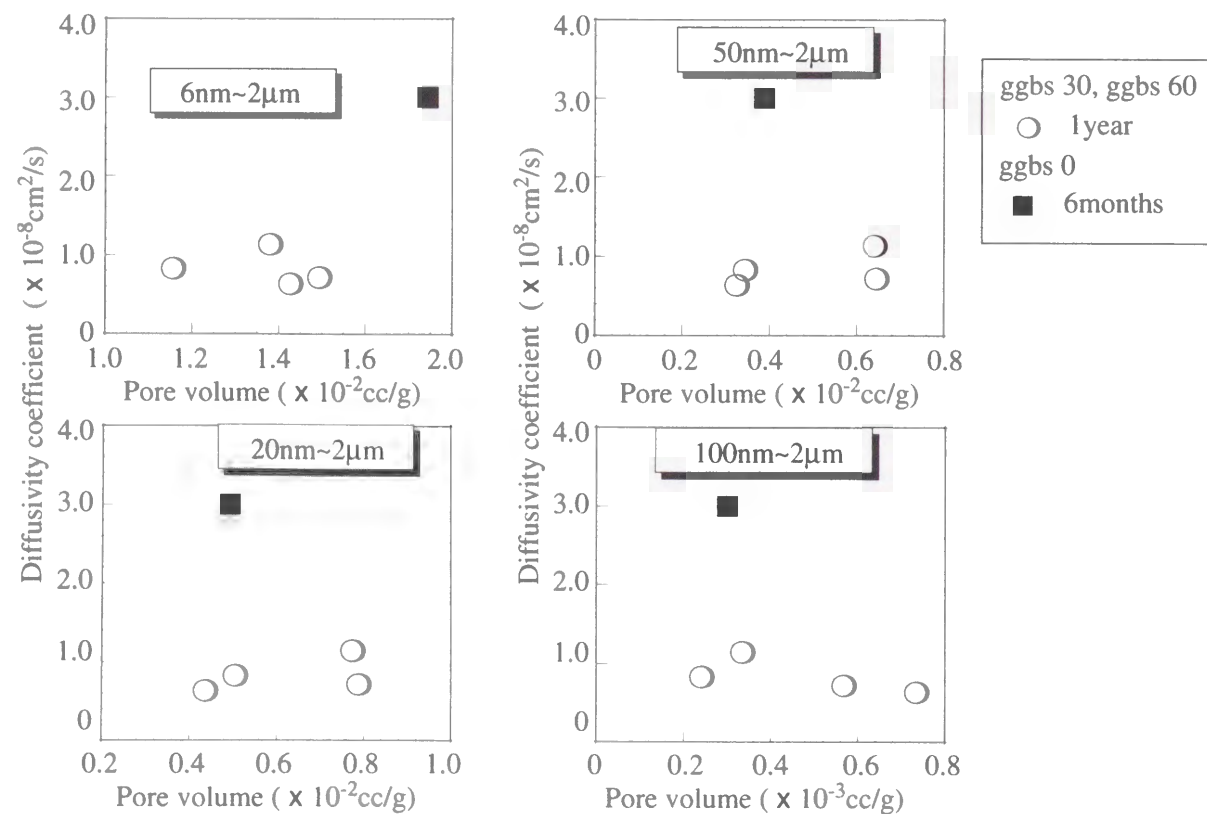


Fig. 4.16 Relationship between pore volume and diffusivity coefficient

ものを使用している。

浸漬1年の時点でも、前述のように塩化物イオンのコンクリート内部への拡散による浸透はほとんどなく、塩分の浸透は大部分の供試体で表層のみにとどまっているため、ここで求めた拡散係数には大きな誤差が含まれているとも考えられ、どの領域の細孔量とも明確な関係は得られなかった。しかし、高炉スラグ微粉末を含まないggbs0と高炉スラグ微粉末を含むそれ以外の配合では明らかに傾向が異なり、高炉スラグ微粉末を含む配合の拡散係数はその細孔量に比して小さく、見掛けの拡散係数からも高炉スラグ微粉末による遮塩性の向上が明らかになった。

Fig. 4.17に全塩分量と可溶性塩分量の関係、Fig. 4.18に全塩分量から可溶性塩分量を差し引いた固定塩分量と、全塩分量との関係を示す。コンクリート中に進入した塩化物イオンはセメント重量の0.4%程度までがフリーデル氏塩としてセメント水和物中に安定した形で取り込まれると考えられている。本研究の結果からも結合材として普通ポルトランドセメントのみを用いた配合ggbs0に関しては、全塩分量が増加しても固定塩分量が0.5~0.6%程度で頭打ちとなっており、おおよそ従来の研究結果と一致する結果となった。一方、高炉スラグ微粉末を用いた配合に関しては、固定塩分量が結合材質量の1%程度に達するものもあった。高炉スラグ微粉末、あるいは高炉セメントは、ポルトランドセメントと比較してアルミネート相の含有量が多いため塩分の固定量の上限が大きいとの報告もあるが²⁰⁾、ここでは乾湿繰返しなどによりコンクリート中への塩分の浸透、濃縮をより促進させる手法をとらなかったため、さらに塩分量が増加した場合についても今後検討を行う必要がある。

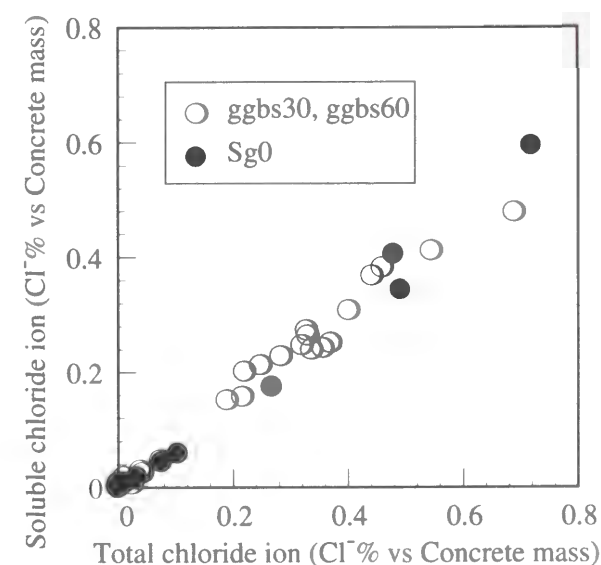


Fig. 4.17 Relationship between total chloride ion and soluble chloride ion

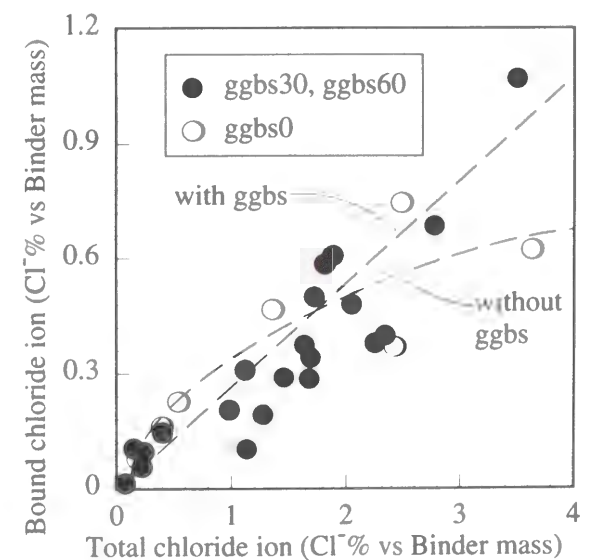


Fig. 4.18 Relationship between total chloride ion and bound chloride

4.3.5 供試体中の鉄筋腐食

塩水に浸漬したコンクリート中の鉄筋の自然電位の一例をFig. 4.19に示す。この図に示すように、高炉スラグ微粉末を用いた配合中の鉄筋の自然電位は、同一の配合を用いていても供試体間でのばらつきが大きく、また経時変化も大きく浸漬期間の経過により値が激しく上下するものもあった。見掛けの分極抵抗の測定値に関しても同様であった。

塩水に浸漬した全配合のコンクリート中の鉄筋の自然電位をFig. 4.20に示し、式(4.2)より、見掛けの分極抵抗 $R_p(k\Omega)$ と鉄筋の表面積 $A_s(75cm^2)$ の積の逆数 $(R \times A)^{-1}$ を、鉄筋の単位面積当たりの腐食速度の傾向としてFig. 4.21に示すが、ここでは各配合12本の鉄筋から得られた測定値の平均値と、それに対する標準偏差を示す。

高炉スラグ微粉末を用いていないggbbs0中の鉄筋の自然電位は、浸漬直後には卑の傾向が強い供試体も存在したものの、すべての供試体において時間とともにその値は非腐食領域あるいは不確定領域へと推移した。それに対して、高炉スラグ微粉末を用いた供試体中の鉄筋の自然電位は、同一配合でも供試体間でばらつきが大きく、しかも卑の傾向が強いものが多かった。腐食速度指標に関しても同様で、ggbbs0の腐食速度指標はいずれの供試体においても $0.02 \sim 0.04 (k\Omega \cdot cm^2)^{-1}$ と小さく、腐食速度あるいは腐食電流量は小さいと推定されるが、高炉スラグ微粉末を用いた他の配合は腐食速度指標の値もばらつきが大きいのに加え、多くの供試体において腐食速度が大きいという推定結果となった。

しかし、これらの供試体のうち、浸漬期間が約1年経過した時点で各配合1体ずつからはつりだした鉄筋は、供試体作成時に鉄筋のかぶりを確保するために用いたスペーサの近傍に若干の赤錆が見られたものの、高炉スラグ微粉末の使用の有無にかかわらず孔食は全く見られず、健全な状態であった。鉄筋の実際の腐食状況と自然電位、分極抵抗といった電気化学的手法による腐食状況の推定結果がこのように矛盾した理由は、本研究の範囲からは明らかではないが、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋の不動態皮膜が不安定になるとの報告もあり

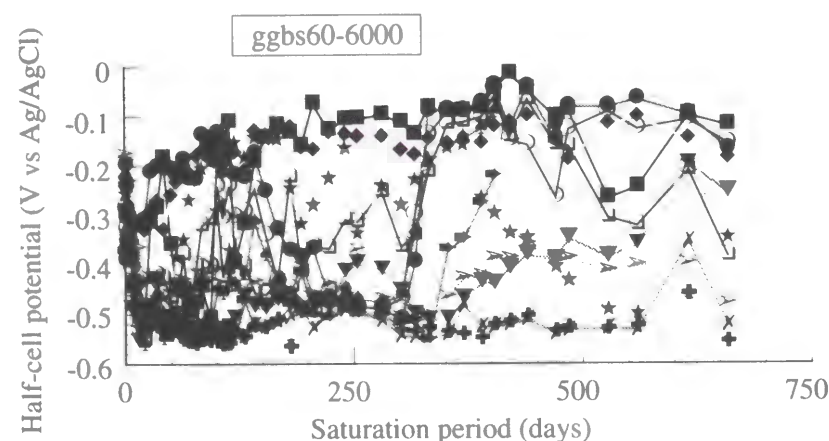


Fig. 4.19 Example of half-cell potential of steel bar

²¹⁾、今後更なる検討が必要であると考えられる。また、式(4.1)に示したASTMに定められた自然電位による鉄筋腐食の判定基準も含む従来の電気化学的手法による鉄筋腐食の推定方法は、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに対しては環境によっては適用が困難であると考えられる。

各鉄筋の浸漬1年の時点での自然電位と腐食速度指標との関係をFig. 4.22に、同様に、式(4.2)の関係から、自然電位と腐食速度指標を浸漬開始時から測定時まで時間積分した値、

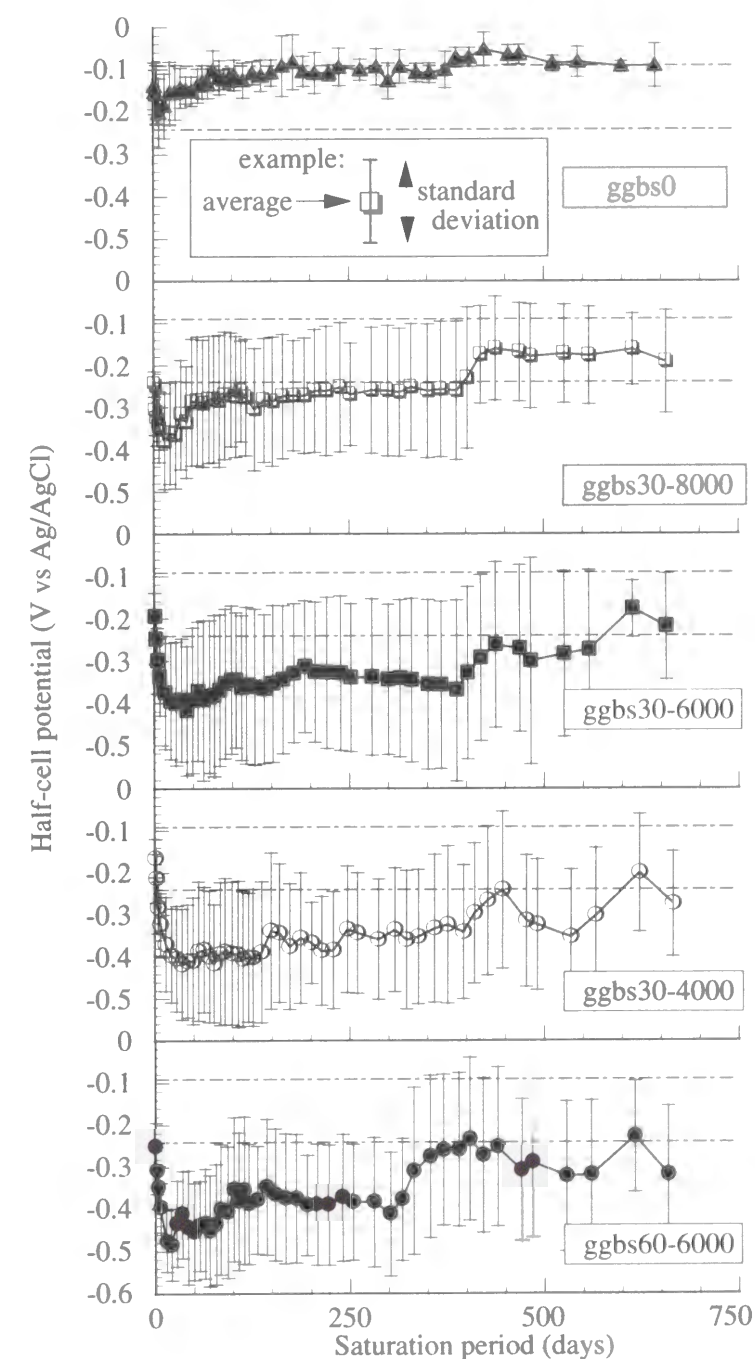


Fig. 4.20 Half-cell potential of steel bar

すなわち腐食反応量に対応する値¹⁸⁾との関係をFig. 4.23に示す。Fig. 4.22によると、自然電位と腐食速度指標の間には比較的良好な相関が存在し、自然電位の卑の傾向が大きいものほど腐食速度指標が大きくなっている。また、Fig. 4.20, Fig. 4.21に示したように、高炉スラグ微粉末を含まない配合 ggbs0 は、自然電位が貴な傾向が大きく腐食速度指標も小さいのに対し、高炉スラグ微粉末を含む配合は非常に値のばらつきが大きい。Fig. 4.23からも同様な傾向がうかがえるが、自然電位と腐食速度指標の関係ほど明瞭な関係は得られなかった。また先に述べ

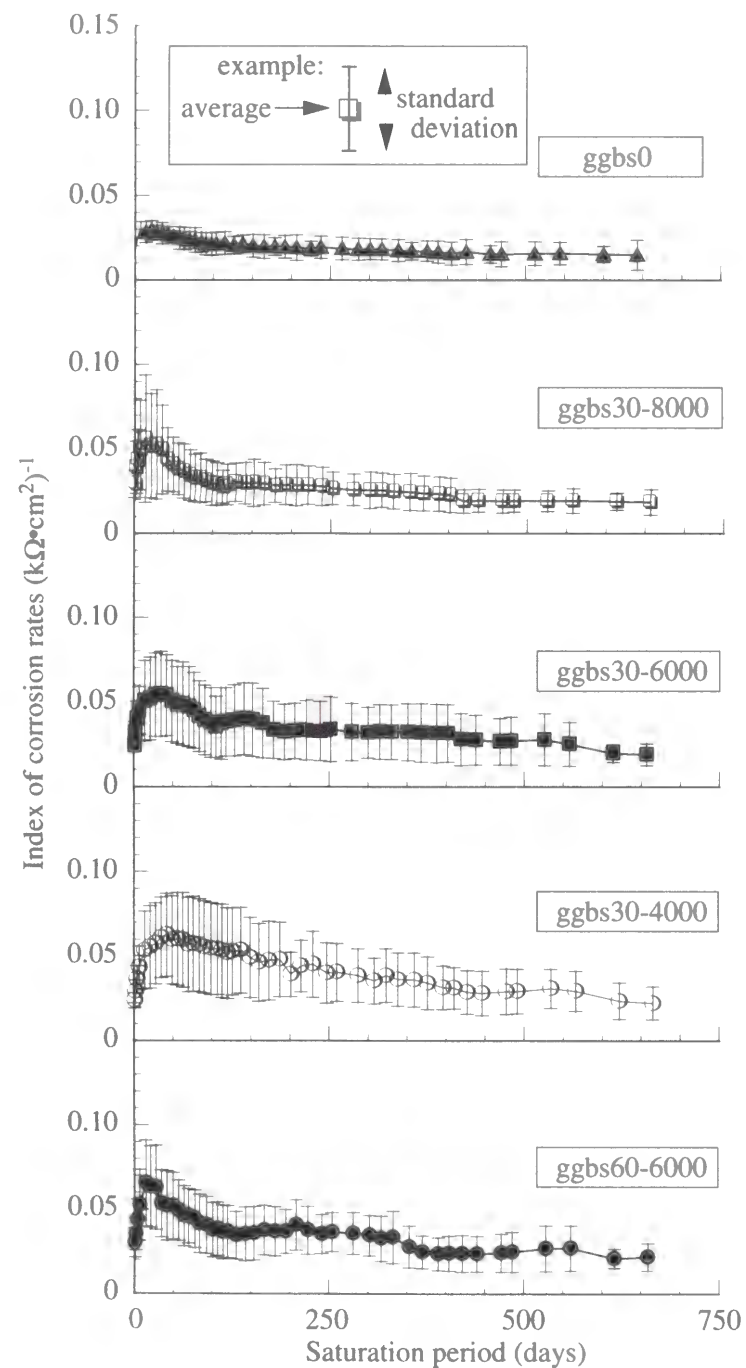


Fig. 4.21 Index of corrosion rates of steel bar

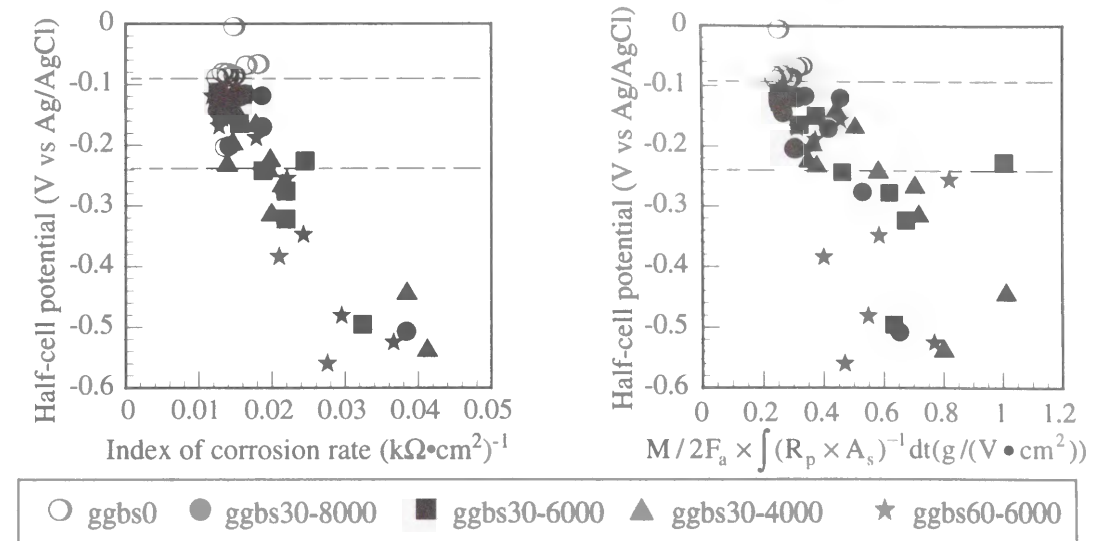


Fig. 4.22 Relationship between half-cell potential and index of corrosion rate

Fig. 4.23 Relationship between half-cell potential and index of corrosion loss

たように、鉄筋に腐食はほとんど生じていなかったことから、式 (4.2) から得られる腐食量指標と腐食量の関係におけるK値は、コンクリートの配合、環境によって異なることが予想される。今後、実際の腐食状況と自然電位、腐食速度指標等との関係をさらに詳細に検討する必要があると考えられる。

4.4 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの鉄筋防食性能

前節では、高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートは、普通ポルトランドセメント単体の場合と同様には扱うことができない場合があり、例えば耐塩化物イオン浸透性に優れているが、物質透過性と細孔量の関係、鉄筋の電気化学特性が異なる場合がある²¹⁾という結果を得た。

そこで、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートに塩害、中性化が作用する場合を想定し、その劣化性状を電気化学的手法を用いて調査することによって、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの鉄筋防食性能について検討を行なった。

4.4.1 実験概要

(1) 使用材料および配合

使用材料をTable 4.8に示す。結合材としては普通ポルトランドセメント (OPC) および高炉スラグ微粉末 (ggbs) を用いた。両者の化学組成をTable 4.9に示す。水結合材比、結合材中の高炉スラグ微粉末の置換率などがコンクリート中の鉄筋の腐食性状に与える影響について検討を行うため、Table 4.10に示す5配合 (Aシリーズ) を基本配合とした。また、コンクリート中の塩分量の違いが鉄筋の電気化学的特性に与える影響について検討を行うため、コンク

Table 4.8 Properties of materials

Cement	Ordinary Portland cement, Specific gravity : 3.15, Blane fineness : 3260cm ² /g
Ground granulated blast furnace slag	Specific gravity : 2.90, Blane fineness : 4080cm ² /g
Fine aggregate	River sand, Specific gravity : 2.56, Water absorption : 1.93%, Fineness modulus : 2.86
Coarse aggregate	Crushed stone, Specific gravity : 2.65, Maximum size : 15mm, Fineness modulus : 6.18
Water reducing agent	Compound of lignosulfonic acid and polyol
Air entraining agent	Rosin based anionic surfactant

Table 4.9 Chemical compositions of ordinary Portland cement and ground granulated blast furnace slag

	Ig.loss	Insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	1.2	0.1	21.7	5.4	3.0	64.1	1.7	1.8	0.29	0.51
ggbs	0.1	0.14	33.1	13.9	0.2	42.2	6.7	-	0.20	0.31

Table 4.10 Mix proportions (A series)

W/B (%)	s/a (%)	Sg/(C+Sg) (%)	Unit mass(kg/m ³)					
			W	C	Sg	S	G	Cl ⁻
55	49	0	185	336	0	889	957	0
		30		235	101	885	953	
		60		134	202	882	950	
70		0		264	0	917	988	
		60		106	158	912	982	

リート中のCl⁻イオン量を0, 1.3, 3.0, 5.0kg/m³の4レベルとした(Bシリーズ, Table 4.11). これらの塩分量は, 従来複数の研究者によって報告されている鉄筋発錆に対するコンクリート中の塩分量のしきい値であるCl⁻が1.2~2.5kg/m³の下限値および上限値を若干上回る量と, それを十分上回る量に相当する¹⁶⁾¹⁷⁾.

さらに塩分の存在と中性化による複合作用の影響についても検討するため, 塩分を含む供試体, 含まない供試体に対して中性化促進も行った(Cシリーズ, Table 4.12). 中性化促進期間は45日間および95日間の2種類とした.

これらの配合名は, 水結合材比(%) - 高炉スラグ微粉末置換率(%) - 塩化物イオン量(kg/m³)で表す.

Table 4.11 Mix proportions (B series)

W/B (%)	s/a (%)	Sg/(C+Sg) (%)	Unit mass(kg/m ³)					
			W	C	Sg	S	G	Cl
55	49	0	185	336	0	889	957	1.3, 3.0,
		60		134	202	882	950	5.0
		30		235	101	885	953	
70	49	0		264	0	917	988	3.0
		60		106	158	912	982	

Table 4.12 Mix proportions (C series)

W/B (%)	s/a (%)	Sg/(C+Sg) (%)	Unit mass(kg/m³)					
			W	C	Sg	S	G	Cl
55	49	60	185	134	202	882	950	0, 3.0
70		0		264	0	917	988	
		60		106	158	912	982	

(2) 供試体の作成

コンクリート中へのCl⁻の混入はNaClを用い, NaClを練混ぜ水に溶かしてからコンクリートを練り混ぜる塩水練りにより行なった. またNaClの増量分は単位細骨材量を減じた. 供試体は100×100×400mmの角柱供試体とし, 長さ300mmの鉄筋(D10)の端部を研磨後, 長さ500mmの絶縁被覆付きコード(14Ω/m vs 100V)をハンダ付けし, この部分を自己融着テープとエポキシ樹脂で被覆したもの2本をFig. 4.24のように配置した. かぶりは, 打設時にテフロン線とアクリル板を用いて打設下面から20mmとした後, これらを静かに除去することによって確保した. これら供試体を硬化後に割裂して鉄筋のかぶりを調査したところ, いずれも所定のかぶりが確保されていることが確認された. 供試体は各配合につき3体ずつ作製した. なお各配合のスランプは7.5cmを目標としたが, 塩分を混入した供試体については塩分無混入の配合と同一の単位水量としたために13~20cmとなった.

また, コンクリートの練上り直後に, 5mmのふるいを用いてウェットスクリーニングを行

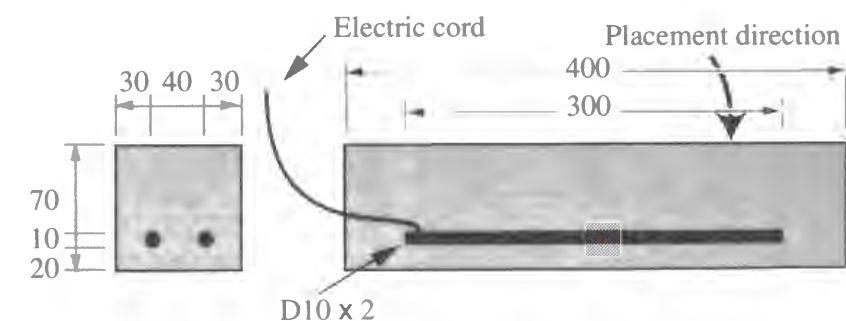


Fig. 4.24 Dimensions of specimen (unit : mm)

ない、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ のモルタル供試体も作製した。

(3) 養生、環境条件

供試体は材令1日で脱型を行い、材令14日まで 20°C の恒温で湿布養生を行った。その後材令28日までほぼ大気中にある実験室内で気中乾燥させ、材令28日以降は毎日1回ずつ水道水を散水し乾湿繰り返し条件となるようにして腐食を促進させた。脱型後、供試体は打設面を下に静置した。

また中性化促進を行なう供試体は他の供試体と同様の養生を行った後、材令28日から“促進条件a1”では約45日間、“促進条件a2”では約95日間、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 5\%$ 、炭酸ガス濃度 $5 \pm 0.2\%$ の促進槽内で中性化促進を行い、その後上記と同様の乾湿繰り返し環境においた。

(4) 測定項目

コンクリート中の鉄筋の、重畳二重矩形波電流法（電流 $10 \sim 100\mu\text{A}$ 、周波数 0.1Hz と 800Hz の矩形波重畳パルス）による見掛けの分極抵抗を定期的に測定し、経時変化を調べた。照合電極には飽和塩化銀電極（ Ag/AgCl ）、対極には $100 \times 400\text{mm}$ の銅板を用いた。測定時には、対極を供試体の打設時の底面に湿布を介して密着させ、照合電極は供試体側面のかぶり部分の鉄筋中央位置において測定を行なった。また、鉄筋の自然電位（vs Ag/AgCl ）、コンクリート抵抗（周波数 800Hz ）も同時に測定した。自然電位は分極抵抗測定時と同様、照合電極を供試体側面のかぶり部分の鉄筋中央位置において測定した。

コンクリート中の塩分量の測定は、鉄筋を含まない $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の角柱供試体を作製し、材令6か月まで他の供試体と同様の養生、および乾湿繰り返し環境下においた。その後、**Fig. 4.25**に示すように、供試体中央位置を乾式カッターで切断し、供試体の打設時における上部、中部、下部の3つにわけて試料とした。測定はJCI-SC4³⁾にしたがい、電位差滴定法を用いて、全塩分量と 50°C 温水可溶性塩分量を測定した。

また、中性化促進による供試体の中性化深さを確認するために、鉄筋を含まない $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の角柱供試体を作製し、上記のものと同一条件で中性化促進を行なったうえで、各中性化促進期間終了時に、その中性化深さの測定を行なった。中性化深さの測定は、日本建築学会「高耐久性鉄筋コンクリート造設計施工指針（案）・同解説」²³⁾にしたがい、1%フェノールフタレイン溶液を供試体の割裂面に噴霧し、コンクリート表面から赤着色部までの距離を測定し、中性化深さとした。

また材令270日の時点で供試体から鉄筋のはつり出しを行ない、鉄筋の腐食面積率を調査した。その後、JCI-SC1³⁾にしたがい、鉄筋の腐食減量の測定を行った。ここで腐食減量は、黒皮の影響を除去するために、対象鉄筋のクエン酸水溶液浸漬による重量減少量から、健全な鉄筋

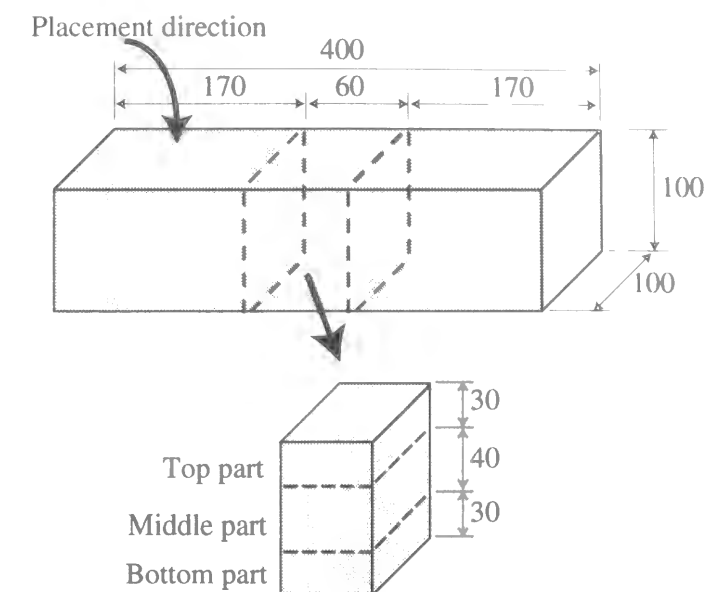


Fig. 4.25 Specimen for chloride content measurement

のクエン酸水溶液浸漬による重量減少量を差し引いたものを、鉄筋の表面積で除した、単位面積あたりの値として算出した。

さらに、材令28日、6か月の時点で、ウェットスクリーニングモルタルをオイルカッターにて切断し、 10mm 角の試料を作成し、エタノール溶液内で超音波洗浄した後に、デシケータ内で1週間、真空乾燥を行ない、水銀圧入法にて細孔径分布（ $6\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ ）の測定を行った。

4.4.2 強度および細孔量

材令28日および6か月の各配合のコンクリートの圧縮強度を**Fig. 4.26**に示す。高炉スラグ微粉末を用いた場合には、材令28日の時点での圧縮強度は、高炉スラグ微粉末を用いたものよりも小さいが、特に結合材の60%を高炉スラグ微粉末とした配合は、材令28日以降の強度の伸びが大きい。高炉スラグ微粉末はアルカリ刺激によって水和物を生成する潜在水硬性を有するが、一般に普通ポルトランドの主成分であるエーライトよりも、その反応時期は遅い²⁴⁾。

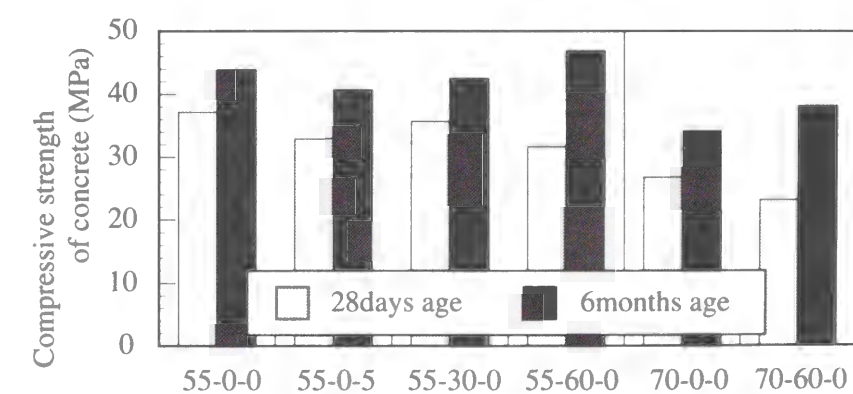


Fig. 4.26 Compressive strength of concrete

しかし、結合材中に高炉スラグ微粉末を35%～70%含む場合には、長期材令における強度は、普通ポルトランドセメント単体の場合よりも大きくなることが報告されている²⁴⁾²⁵⁾。したがって、ここでの強度試験の結果も、このような高炉スラグ微粉末の特性を反映したものであると考えられる。

また、材令28日、6か月の時点での各配合のウェットスクリーニングモルタルの毛細管空隙量をFig. 4.27に、高炉スラグ微粉末の使用が水結合材比55%の各配合の細孔量に与える影響をFig. 4.28に示す。高炉スラグ微粉末を用いていない配合55-0-0の全毛細管空隙量(6nm～2μm)が、材令28日から6か月の間にほとんど変化が見られないのに対し、高炉スラグ微粉末を用いた配合の全毛細管空隙量は、この間に著しく減少している。これは前述の強度の場合と同様、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性が主に長期材令において発揮されるためであると考えられる。さらに、高炉スラグ微粉末を用いたものは、6nm～20nmの微細な細孔の量が大きく、20nm以上の比較的粗大な細孔量が全毛細管空隙量に占める割合も小さいため、組織が緻密であると考えられる。

また、塩分量の異なる配合55-0-0と55-0-5を比較すると、塩分を混入した配合55-0-5の方が細孔量が小さく、また微細な細孔量の占める割合が大きい。塩化物イオンが普通ポルトランドセメントの水和に何らかの影響を与え、水和物組織が異なったものとなったと考えられる。例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウムにはセメントの凝結に対して著しい促進効果があるとされており、また、 C_3A およびアルカリ分の増加もセメントの凝結を速めるが、それらに比較すれば塩化ナトリウムは比較的凝結に与える影響が少ないとされている²⁶⁾。しかし、塩化ナトリウムの添加量によって、フレッシュコンクリートのスランプは10cm程度の差が生じ、塩化物イオンを添加した配合の方がスランプが大きくなる傾向にあった。ス

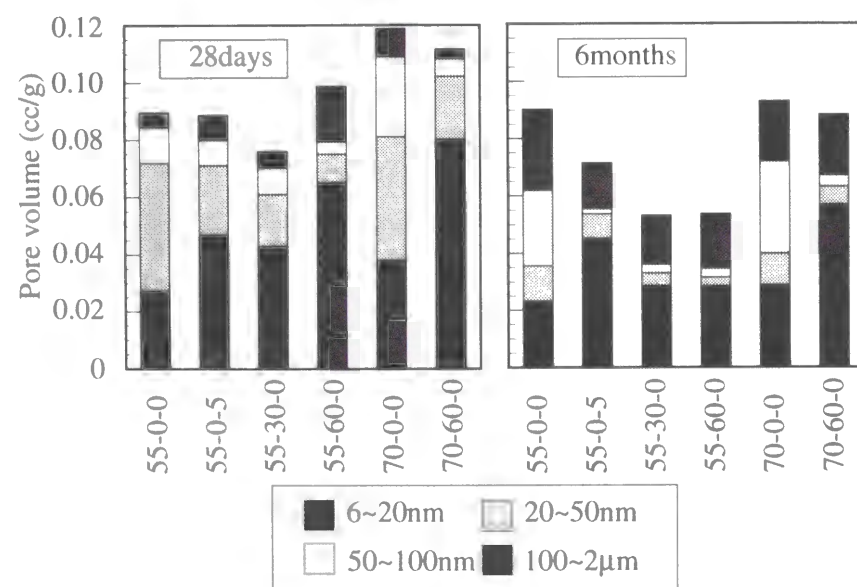


Fig. 4.27 Pore volume of wet-screening mortar

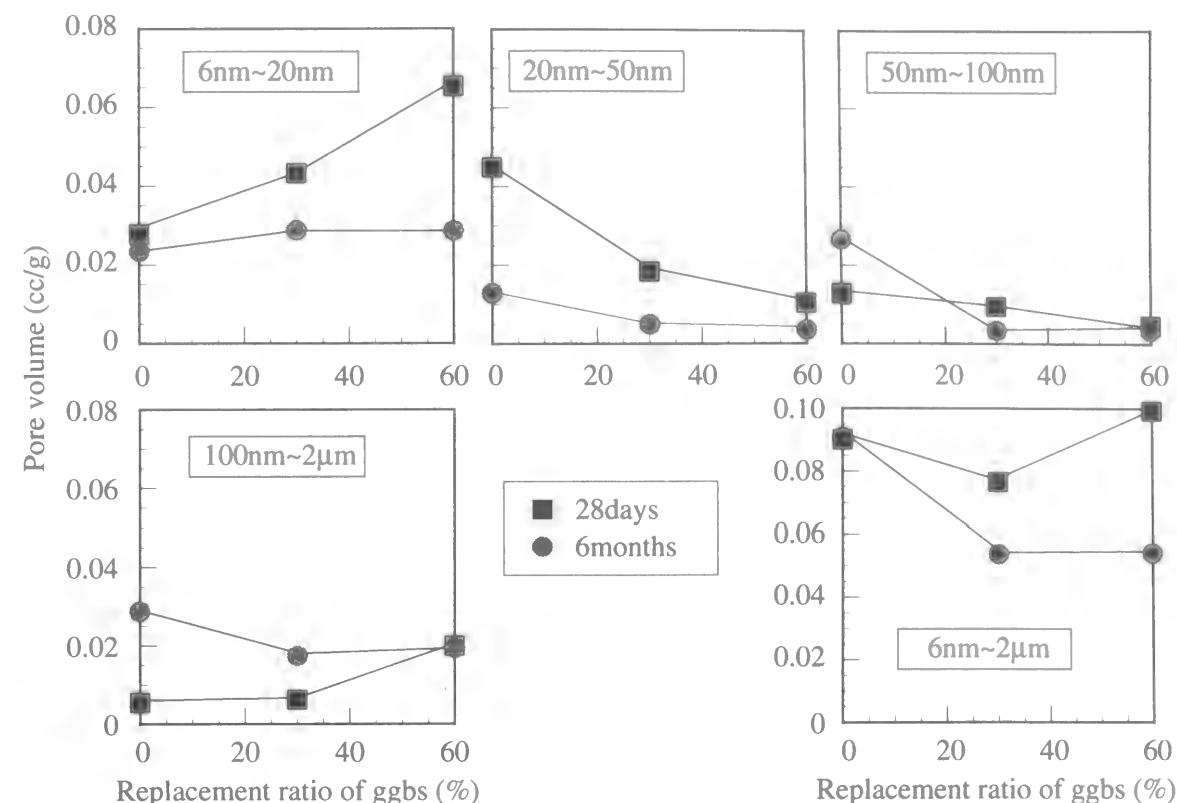


Fig. 4.28 Relationship between pore volume and replacement ratio of ggbs (W/B=55%, without chloride)

ランプとブリーディング量の間には密接な関係があり、また、本章4.2節の結果からもブリーディングが大きなコンクリートはブリーディング水の移動過程においてみず道が形成され、硬化体組織の形成に大きな影響を与えられることから、結果的に塩化ナトリウムの添加が硬化体組織に影響を与えることも考えられる。

ウェットスクリーニングモルタルの20nm以上の細孔量と圧縮強度との関係を、Fig. 4.29に示す。高炉スラグ微粉末の使用の有無によって明らかに傾向が異なり、同一の圧縮強度を有し

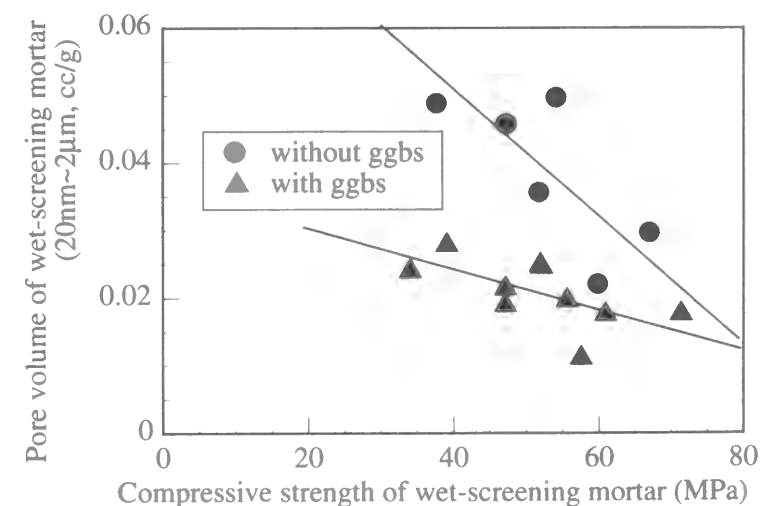


Fig. 4.29 Relationship between compressive strength and pore volume of wet-screening mortar

ていても、高炉スラグ微粉末を用いた配合の方がこの領域の細孔量が小さいという結果となった。セメント系材料の物質透過性は、主に粗大な毛細管空隙の量に影響されるため²⁷⁾、また本章4.3節の結果から、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは細孔量に比して塩分浸透量が少ないため、炭酸ガス、塩化物イオンが外来した場合のコンクリートの耐久性を考える場合、高炉スラグ微粉末の使用は有利であるといえる。

4.4.3 塩分の分布

供試体 55-0-5 の材令 6 か月における塩分の分布を **Fig. 4.30** に示す。なお、ここに示したのは全塩分量で、供試体の打設面から 0 ～ 30mm, 30 ～ 70mm, 70 ～ 100mm の部分の塩分量のそれぞれ平均値である。

その結果、塩分量は供試体の打設面側の方が若干多かった。これはフレッシュ時におけるブリーディング水とともに塩分が供試体の打設面側に移動したためであると考えられる。また、塩分の全体量の損失が見られるが、これはブリーディング水とともに外部に失われた、あるいは乾湿繰返し環境下において、散水によって供試体から塩分が溶出したこと等が原因として考えられる。

また、各配合の供試体から得られた供試体中央部（打設面から 3 ～ 7cm）における全塩分量および可溶性塩分量の測定結果を **Fig. 4.31** に示す。いずれの供試体においても前述のように全塩分量の減少が見られるが、可溶性塩分は同一の塩分を練混ぜ時に混入したものでも、高炉スラグ微粉末の使用の有無により量の差が大きい。

そこで、供試体中央部（打設面から 3 ～ 7cm）における全塩分量と可溶性塩分量の関係を **Fig. 4.32** に示す。ここでは、本章 4.3 節で得られた結果と異なり、高炉スラグ微粉末を用いたもの

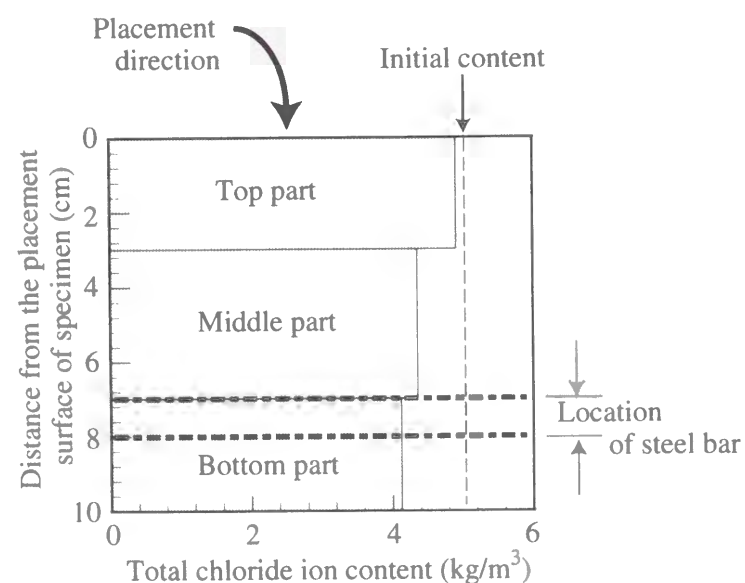


Fig. 4.30 Example of distribution of total chloride ion in specimen

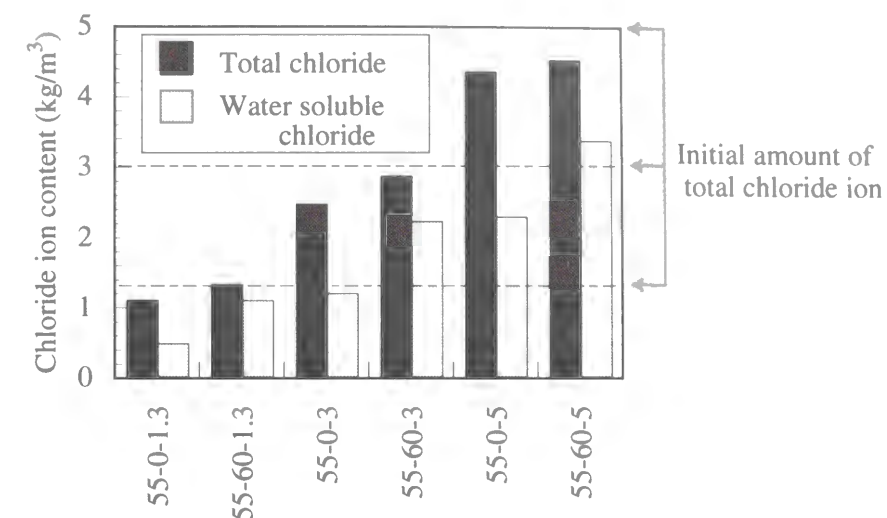


Fig. 4.31 Chloride ion content (total chloride and soluble chloride) in middle part of specimen

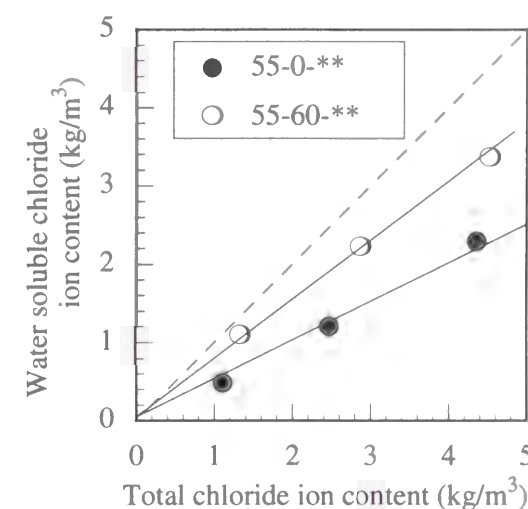


Fig. 4.32 Relationship between total chloride ion content and soluble chloride ion content

の方が、全塩分量に対する可溶性塩分量の割合が大きく、固定塩分量が少ないという結果が得られた。

さらにコンクリート中の塩化物イオンの形態を明らかにするために、供試体中央部から得られた試料を用いて行なった粉末X線回折による定性分析の結果を **Fig. 4.33** に示す。例えば、高炉スラグ微粉末を用いていない 55-0-3 では、フリーデル氏塩のピークが得られているのに対して、高炉スラグ微粉末を用いた 55-60-3 ではこのピークが不明瞭で、フリーデル氏塩がこの供試体内部にはあまり存在していないということになる。

一般に塩化物イオンは、ポルトランドセメントの重量の 0.4% 程度までは、セメント水和物中に安定したフリーデル氏塩の形で取り込まれる²⁸⁾。さらに、高炉セメント、あるいは高炉スラグ微粉末を用いた場合の方が、普通ポルトランドセメント単体の場合と比較して、アルミネート相の含有量が大きいため、固定塩分量が多いとの報告もあるが²⁹⁾、逆に高炉セメント

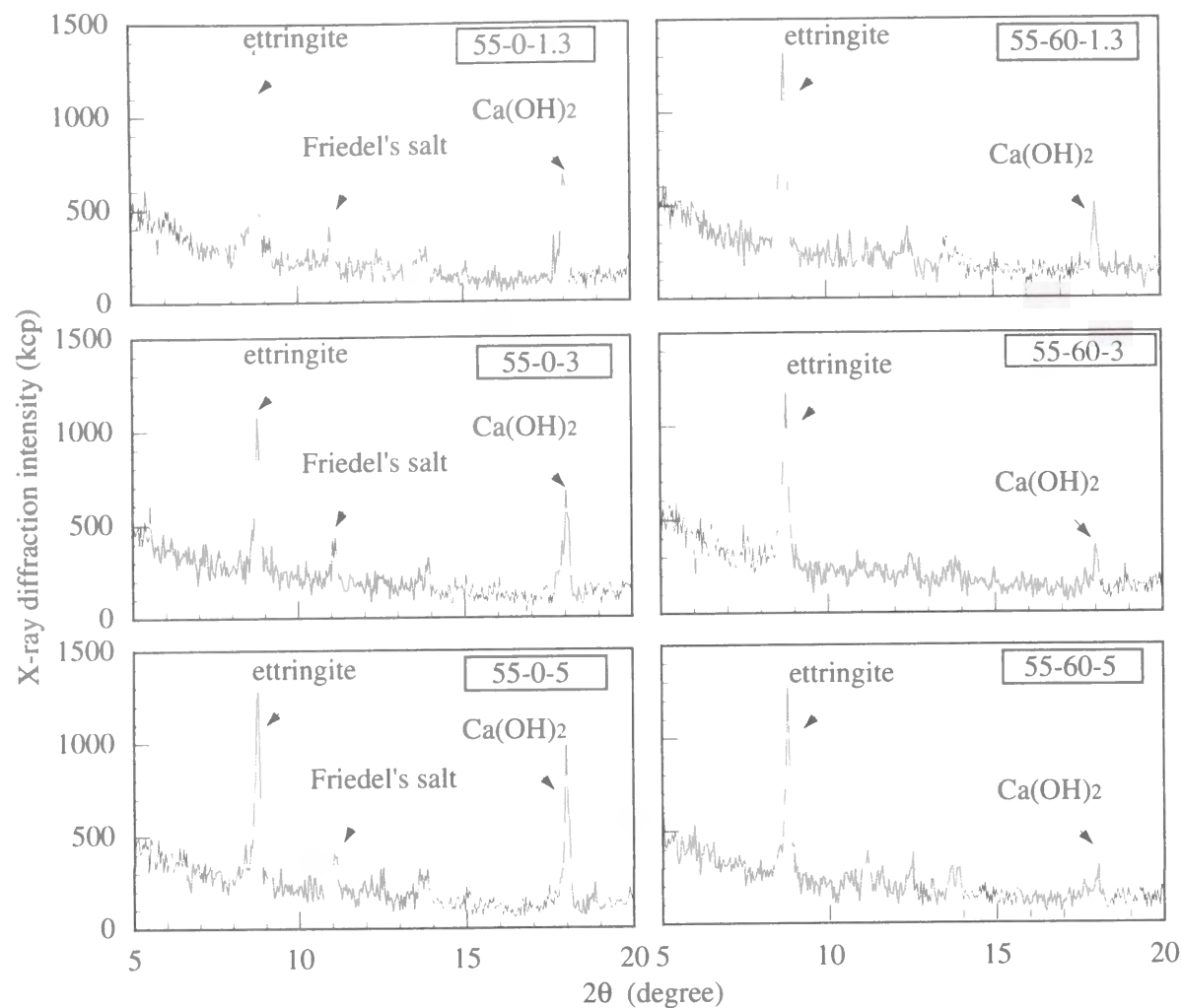


Fig. 4.33 X-ray diffraction intensity

の方が普通ポルトランドセメントより塩分の固定量が小さいという報告もある²⁹⁾。塩化物イオンとアルミネート水和物の反応は、その接触時期、その時のアルミネート相の形態に大きく左右されるものと考えられ、必ずしもスラグの水和物の塩化物固定量が大きくはならない可能性もある。また、本章4.3節の結果においても、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの方が用いないコンクリートと比較して、固定塩分量が大きいのは、およそ $\text{Cl}^- = 8\text{kg/m}^3$ 以上の範囲であるのに対し (Fig. 4.18 参照)、ここでは最大でも $\text{Cl}^- = 5\text{kg/m}^3$ 以下の範囲でしか検討を行っていないという違いもある。

いずれにせよ、本研究の範囲からはその原因は明らかではないが、電位差滴定法、粉末X線回折のいずれによっても高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、塩分を練混ぜ時に混入した場合には、塩化物イオンの固定能力が小さいという結果が得られた。

4.4.4 中性化深さ

促進中性化を行なった各供試体の中性化深さを Fig. 4.34 に示す。なお、これらの値は、鉄

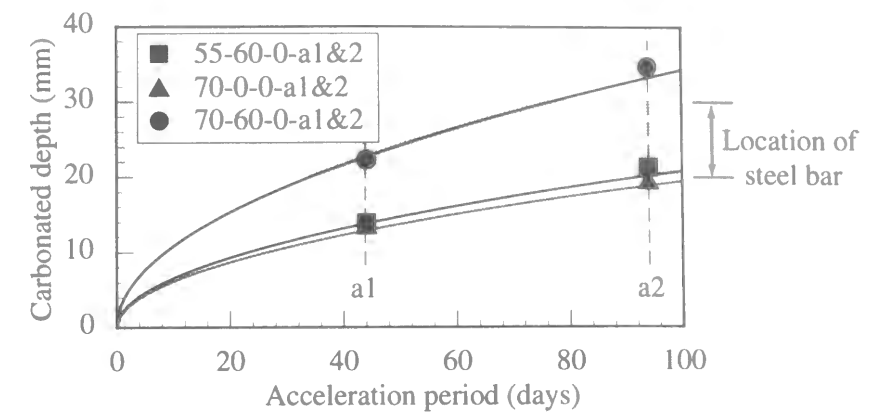


Fig. 4.34 Carbonated depth of concrete specimen without steel bars

筋を含まない供試体から得られた結果であり、また中性化深さの進展が時間の平方根に比例すると仮定して³⁰⁾、その近似曲線も示した。

95 日間の中性化促進期間 (a2) が終了した後は、各供試体の中性化深さは、いずれも鉄筋位置にほぼ達している。ただし、その進展速度は配合によって異なり、高炉スラグ微粉末を用いた 70-60-0-a の中性化速度は、水結合材比が同一の 70-0-0-a と比較してかなり大きい。

高炉スラグ微粉末を用いた場合には、用いない場合と比較して、材令の極初期を除いて、高炉スラグ微粉末の潜在水硬性によりコンクリートの組織は緻密になることが報告されており³¹⁾、また本章4.4.2 項においても同様の結果が得られた。したがって炭酸ガスの浸透に対する物理的抵抗性は大きいと考えられるが、高炉スラグ微粉末は、その水和反応の際に水酸化カルシウムを消費するため、コンクリートのアルカリ性が低下し、水和反応によって生成されたC-S-Hの CaO/SiO_2 比も低い²²⁾³²⁾。このように、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは中性化抵抗性に対して相反する性質を持っているが、水結合材比が高い場合にはアルカリ性の低下が卓越し、中性化深さが大きくなるという報告がある³³⁾。

ここで中性化促進を行なった供試体は、比較的水結合材比が高いため、高炉スラグ微粉末を用いた配合は中性化速度が大きくなったものと考えられる。したがって55-60-0-aは70-0-0-aよりも水結合材比が小さいために気体透過抵抗性に優れるにもかかわらず、その中性化速度は組織がより粗である 70-0-0-a の中性化速度にほぼ等しくなったものと考えられる。

4.4.5 鉄筋の腐食

各供試体から得られた鉄筋の腐食面積率および腐食減量を Fig. 4.35 に、また腐食面積率と腐食減量の関係を Fig. 4.36 に示す。腐食がある程度大きい場合には、腐食面積と腐食減量の間により相関がみられ、腐食面積の大きなものは腐食減量が大きい傾向にあった。ここで用いた各配合のコンクリートは比較的水結合材比が高いため、コンクリート抵抗あるいは酸素の供給量が腐食速度を律速しているとは考えにくい。その結果、不動態被膜が破壊された部分では

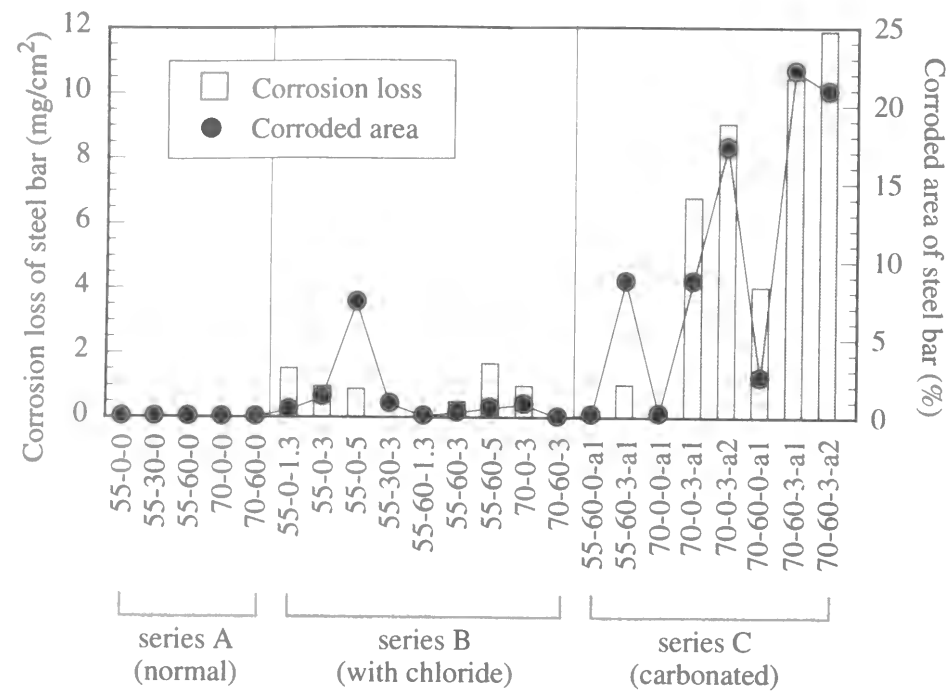


Fig. 4.35 Corrosion loss and corroded area of steel bar

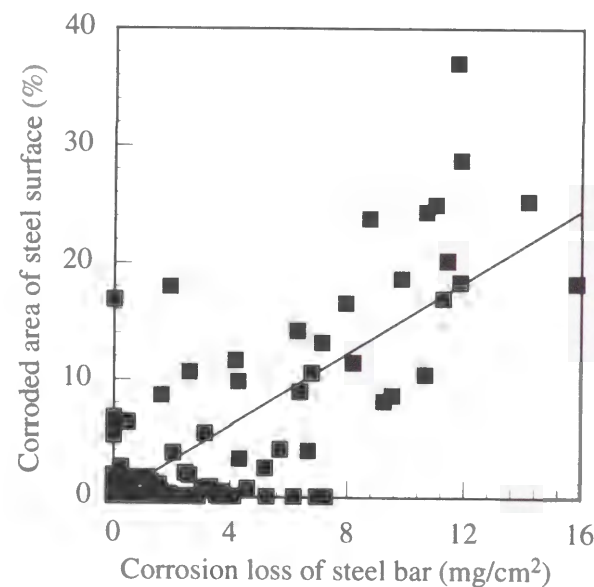


Fig. 4.36 Relationship between corrosion loss and corroded area of steel

ほぼ同一の速度で腐食が進行したものと考えられる。

4.4.6 鉄筋の腐食に対する塩分の影響

塩分無混入で、かつ中性化促進を行っていない場合には、いずれの供試体においても、腐食面積率、腐食減量ともに、ほぼ0であり、腐食は生じていないと考えられる。

それに対し、塩分を混入した供試体では若干の腐食が生じていると考えられる。鉄筋の腐食量が微量の場合には、腐食減量の測定誤差が大きく、その値の信頼性が低いと考えられるため

³⁴⁾、混入塩分量と腐食面積率の関係を Fig. 4.37 に示す。その関係は高炉スラグ微粉末の使用の有無で傾向が異なり、高炉スラグ微粉末を用いていない供試体においては塩化物イオンを 1.3kg/m^3 混入したものにも腐食が観察され、塩化物イオンの混入量が大きくなるとともに腐食面積率は増大する傾向にある。それに対し、高炉スラグ微粉末を用いた配合の場合には、塩化物イオンを 5.0kg/m^3 混入したものにおいても腐食面積はわずかであった。また水結合材比70%の供試体においても同様の傾向が見られた。

一般に高炉セメント、あるいは高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、塩害に対して鉄筋の防食性能に優れていることが報告されている³⁵⁾³⁶⁾。高炉スラグを用いた場合には、水和物組織が緻密化することにより物質透過抵抗性が向上し、不動態被膜を破壊する外来塩分、あるいは腐食反応を律速する酸素、水分のコンクリート中への拡散、浸透が減少する、さらにはコンクリート抵抗が向上し、鉄筋防食上有利であると考えられるが、ここでは塩分は打設時に混入したために、少なくとも塩分透過性は腐食の発生には影響を与えないものと考えられる。

また既に述べたように、高炉セメントあるいは高炉スラグ微粉末は塩分の固定能力が大きいために、腐食に関与する塩化物イオンが少なくなり、腐食が生じにくいという考え方もあるが²⁰⁾、ここでは Fig. 4.32 に示したように、全塩分量に対する可溶性塩分量の割合は、高炉スラグ微粉末を用いた供試体の方が大きく、塩分量だけから見れば必ずしも腐食の生じにくい環境にあるとは言い難い。

コンクリート中に塩分が存在する場合、鉄筋の腐食の発生は塩化物イオン濃度だけではなく、 $[\text{Cl}^-/\text{OH}^-]$ 比など、細孔溶液の化学組成にも大きな影響を受ける³⁷⁾。この場合、高炉スラグ微粉末の水和物の組成が大きく影響していると考えられるが、前述のように、高炉スラグ微粉末を混和した場合には、用いない場合と比較して細孔構造が異なるため、水和物の組成も異なる可能性が大きい。さらにアルカリ性が低く、 OH^- イオンの濃度が低いと考えられるため、鉄筋発錆に関する $[\text{Cl}^-/\text{OH}^-]$ 比が一定とすれば、その時の Cl^- イオン濃度は低くなるはずである。したがって、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの場合には、鉄筋が発錆する $[\text{Cl}^- /$

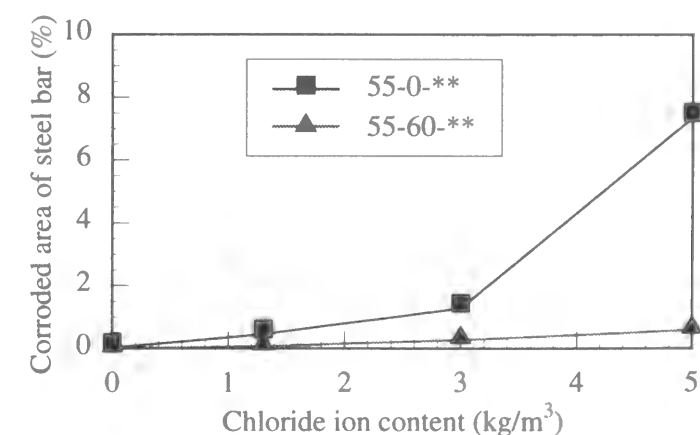


Fig. 4.37 Corroded area of steel bar in specimen with chloride ion (series B)

OH⁻比が普通ポルトランドセメント単体のコンクリートとは異なるものと考えられる。

このように、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートにおいて、塩化物イオンの存在下でも鉄筋の発錆が抑制された原因は本章の範囲からでは明らかでない。したがって、試料中の塩分の抽出方法および測定方法も含めて、今後さらに検討を行う必要があるものと考えられる。

4.4.7 鉄筋の腐食に対する中性化の影響

塩分を含まない供試体の中性化が鉄筋の腐食面積率に与える影響についてFig. 4.38に示す。

これらの供試体のうち、大部分の供試体においては腐食はほとんど観察されなかったが、供試体70-60-0-a1のみは鉄筋の腐食面積率が大きかった。供試体70-60-0-a1は高炉スラグを用いているうえに、水結合材比が高く、中性化深さが鉄筋位置まで達していたと考えられるためである（Fig. 4.34 参照）。

ただし、鉄筋を含む供試体に関しては、中性化促進期間中も定期的に対極を湿布を介して設置したため、Fig. 4.34に示したものと湿潤状態が異なり、若干中性化深さが小さくなっている可能性もある。しかし、中性化の進行から考えた場合には、鉄筋腐食の発生、進展に対しては安全側の評価を行うこととなるため、Fig. 4.34に示したものと同様に中性化が進展するものと見なした。

4.4.8 鉄筋の腐食に対する塩害と中性化の複合作用の影響

塩分を含み、さらに中性化促進を行なった供試体中の鉄筋の腐食面積率および腐食減量をFig. 4.39に示す。

塩分を含み中性化促進を行なった供試体中の鉄筋は、いずれも中性化あるいは塩分単独による腐食の場合よりも、大きな腐食面積率、腐食減量を呈している。これらの供試体はいずれも3kg/m³の塩分があらかじめ混入されているが、Fig. 4.35に示したように、中性化促進を受けていないBシリーズの供試体のうち、塩分量が3kg/m³のものは鉄筋の腐食面積率がいずれも2%以下で、供試体55-30-3、70-0-3、70-60-3も同様に低い腐食面積率であった。

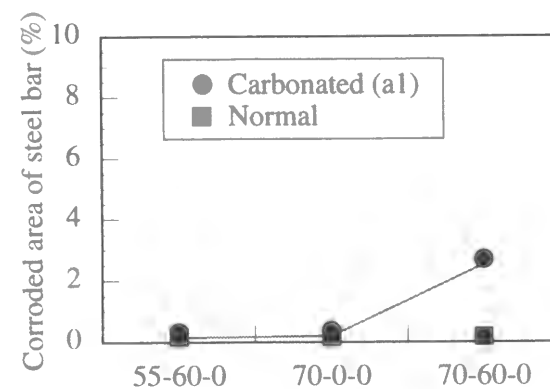


Fig. 4.38 Corroded area of steel bar in neutralized specimen without chloride

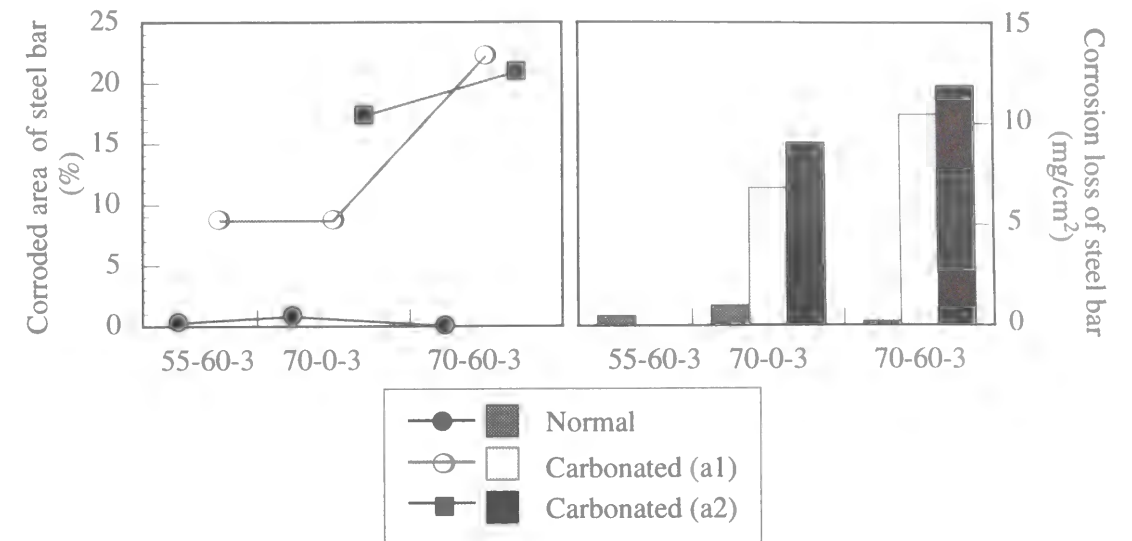


Fig. 4.39 Corroded area and corrosion loss of steel bar in neutralized specimen with chloride

中性化深さに関しては、塩分の存在によって影響を受けないという報告³⁸⁾、逆に塩分の存在によって中性化が促進されるという報告³⁹⁾ともあり、まだ定説がないのが現状であるが、少なくとも鉄筋腐食発生時の[Cl⁻/OH⁻]比を一定と考えると³⁷⁾、環境中に塩分が存在する場合には、含まない場合と比較して、中性化によって鉄筋の腐食が生じやすくなる³⁸⁾³⁹⁾ため、本研究においても塩化物イオンの存在と中性化の進行によって、それぞれが単独に存在した場合よりも腐食がより進行したと考えられる。

また、Cシリーズの供試体のうち、水結合材比が高く、高炉スラグ微粉末を用いた供試体70-60-3-a2の鉄筋の腐食が最も激しかった。これはFig. 4.34に示したように、中性化の進行が他の供試体と比較して速いためであると考えられる。

4.4.9 鉄筋の腐食の進展

分極抵抗の測定において、同一鉄筋内において自然電位が異なり、分極抵抗の測定値に影響を与えることも予想されたが、実際には照合電極の設置位置を変えて測定を行なっても、ほぼ同一の値が得られたため、以後、照合電極の設置位置は本章4.4.1項に示したものに統一した。また対極の設置位置によって異なる分極抵抗が得られることが考えられる。しかし、対極からの分極電流の試料極上での流入範囲は明らかではないため、ここでは供試体全面を被う対極を用い、鉄筋全体の平均値を用いて評価することとした。

そこで鉄筋の腐食反応において鉄がすべて二価のイオンになると仮定し、式(4.2)から、測定した腐食減量測定時までの見掛けの分極抵抗と鉄筋の表面積(75cm²)の逆数を材令270日まで時間積分し、 $M/2F_e$ を乗じた値と、実際に測定した腐食減量との関係をFig. 4.40に示す。腐食の大きな範囲では、両者の関係は比較的良好であり、腐食減量が0.001g/cm²以上の範囲では、式(4.2)中で両者の関係を表す比例定数K値は0.0155Vとなった。

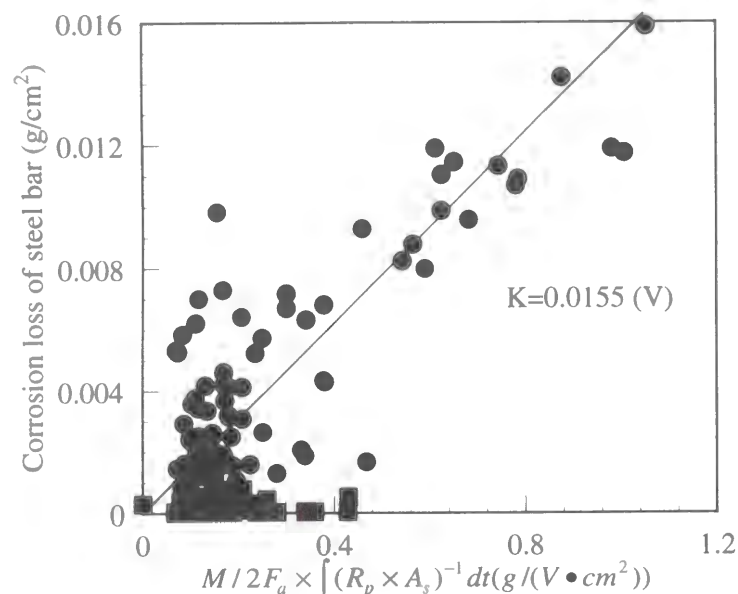


Fig. 4.40 Relationship between measured corrosion loss and calculated corrosion loss index

また、見掛けの分極抵抗と鉄筋の表面積の逆数を材令270日まで時間積分し $M/2F_a$ を乗じた値と材令270日の時点での自然電位の関係に、実際の腐食減量を加えた関係を、Fig. 4.41に示す。分極抵抗の逆数の時間積分値と自然電位との関係は、非腐食領域 ($-90\text{mV} < E$) および不確定領域 ($-240\text{mV} \leq E \leq -90\text{mV}$) におけるものと、腐食領域 ($E < -240\text{mV}$) におけるものが異なり、特に腐食減量が $5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるものが多い腐食領域においては、比例定数が非常に小さく、自然電位から腐食の進行状況を判定するのは困難であると考えられる。

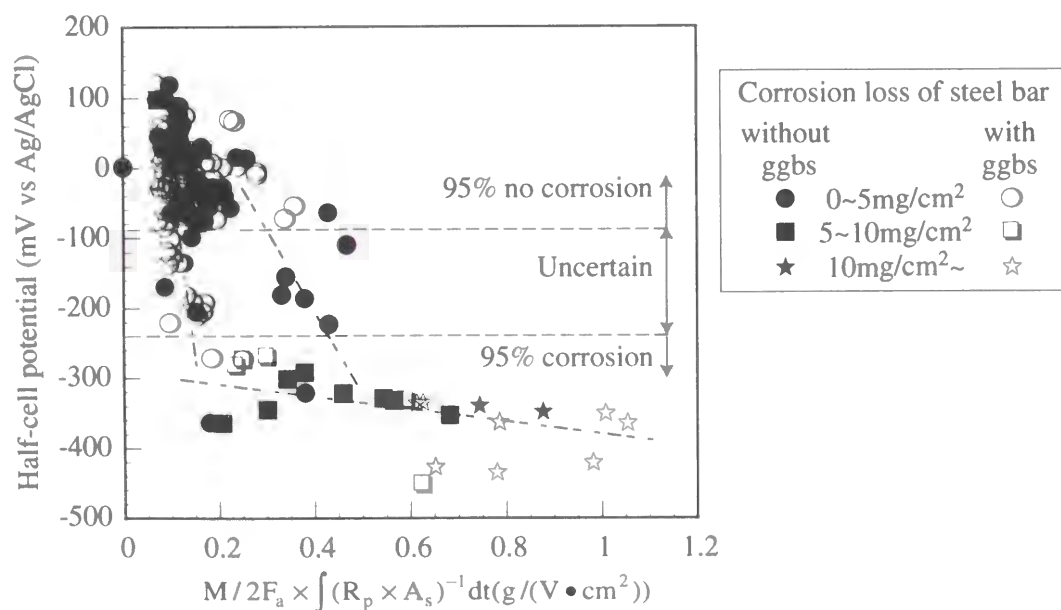


Fig. 4.41 Relationship between half-cell potential and calculated corrosion loss index

さらに、高炉スラグ微粉末を用いた配合 (図中白抜記号) と用いない配合 (図中黒塗記号) では、不確定領域における自然電位と分極抵抗の関係が若干異なり、特に $-240\text{mV} \leq E \leq -90\text{mV}$ となる不確定領域において、高炉スラグ微粉末を用いたものは同一の自然電位に対して分極抵抗が大きく、その逆数が小さい傾向にあった。高炉スラグ微粉末等を用いた場合には、普通ポルトランドセメント単体の場合と比較して、鉄筋の分極曲線の形状、その他の電気化学値が異なることはすでに複数の研究者によって報告されており³⁵⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾、ここでの結果と一致する。その理由として、高炉スラグ微粉末の水和にともない、細孔溶液中の酸素が消費され、鉄筋の不動態被膜の形成が不十分になるためであると報告する例もあるが²¹⁾、これについて詳しく検討を行うことはここでの目的ではなく、また Fig. 4.40 から、腐食量がある程度以上大きい場合には、見掛けの分極抵抗と実際の腐食量との間にはよい相関があると考えられるので、見掛けの分極抵抗を用いて、腐食の進展を検討することとする。

分極抵抗と鉄筋の表面積の積の逆数は、式 (4.2) から明らかなように、腐食量と正比例の関係にあるので、この値を腐食速度指標と定義し、Fig. 4.39に示したものと同一供試体について、その経時変化を Fig. 4.42に示す。塩化物イオンを $3\text{kg}/\text{m}^3$ 混入し、中性化促進を行なっていない供試体、あるいは塩分を含まないが中性化促進された供試体中の鉄筋の腐食速度指標は、おおむね小さく、Fig. 4.35に示した腐食の傾向と一致する結果となった。

それに対し、塩化物イオンを混入し、さらに中性化促進を行なった場合には、両者の複合の影響は明らかで、中性化促進期間中、あるいは終了後から腐食速度指標が大きくなった。コンクリートの中性化の進展により、鉄筋の腐食反応が激しくなったものと考えられる。

例えば、供試体 70-60-0-a1 は Fig. 4.34に示したように、中性化促進期間 a1 (45日間) 終了時には中性化深さが鉄筋位置付近まで達していると考えられるが、その時の腐食速度指標は $0.01 (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ 程度と非常に小さく、乾湿繰返し環境に置かれて以降に大きくなっている。それに対し、供試体 70-60-3-a1 は、中性化促進を開始して34日 (材令62日) の時点から急激に腐食速度指標が大きくなっており、中性化単独の場合と比較して、腐食反応が早い時期に活発化している。

高炉スラグ微粉末を用いていない供試体 70-0-3-a1, 70-0-3-a2 と高炉スラグ微粉末を用いた供試体 70-60-3-a1, 70-60-3-a2 を比較すると、高炉スラグ微粉末を用いた場合には腐食速度指標が大きくなり、大きくなった材令も早い。塩害が単独で作用する場合には高炉スラグ微粉末を用いたもののほうが鉄筋の防食性能は高かったが、さらに加えて中性化の作用を受ける場合には、高炉スラグ微粉末を用いたもののほうが早期に劣化が生じ、また鉄筋の不動態被膜の破壊の範囲も大きいものと考えられる。

また、塩分の有無にかかわらず、中性化により腐食が生じたと考えられる供試体では、いずれも中性化促進終了時から乾湿繰返し環境暴露初期にかけて腐食速度指標が大きくなった。中性化促進期間中は、供試体は相対湿度 $60 \pm 5\%$ の環境中に置かれていたため、供試体は比較

的乾燥した状態にあったものと考えられるが、鉄筋の腐食反応にはカソード部における水の還元反応が必要であるため、コンクリートが乾燥している場合には、腐食反応はそれほど活発ではなく、促進期間が終了して供試体が乾湿繰返し状態におかれ、水分が十分に供給されるようになって、腐食速度が大きくなったものと考えられる。また、コンクリートが乾燥している場合には、コンクリート抵抗が大きいために、腐食反応が進展し難いことも考えられる。

さらに、中性化深さがほぼ同一と考えられる供試体 70-60-3-a1 と 70-0-3-a2 の腐食量は異なる

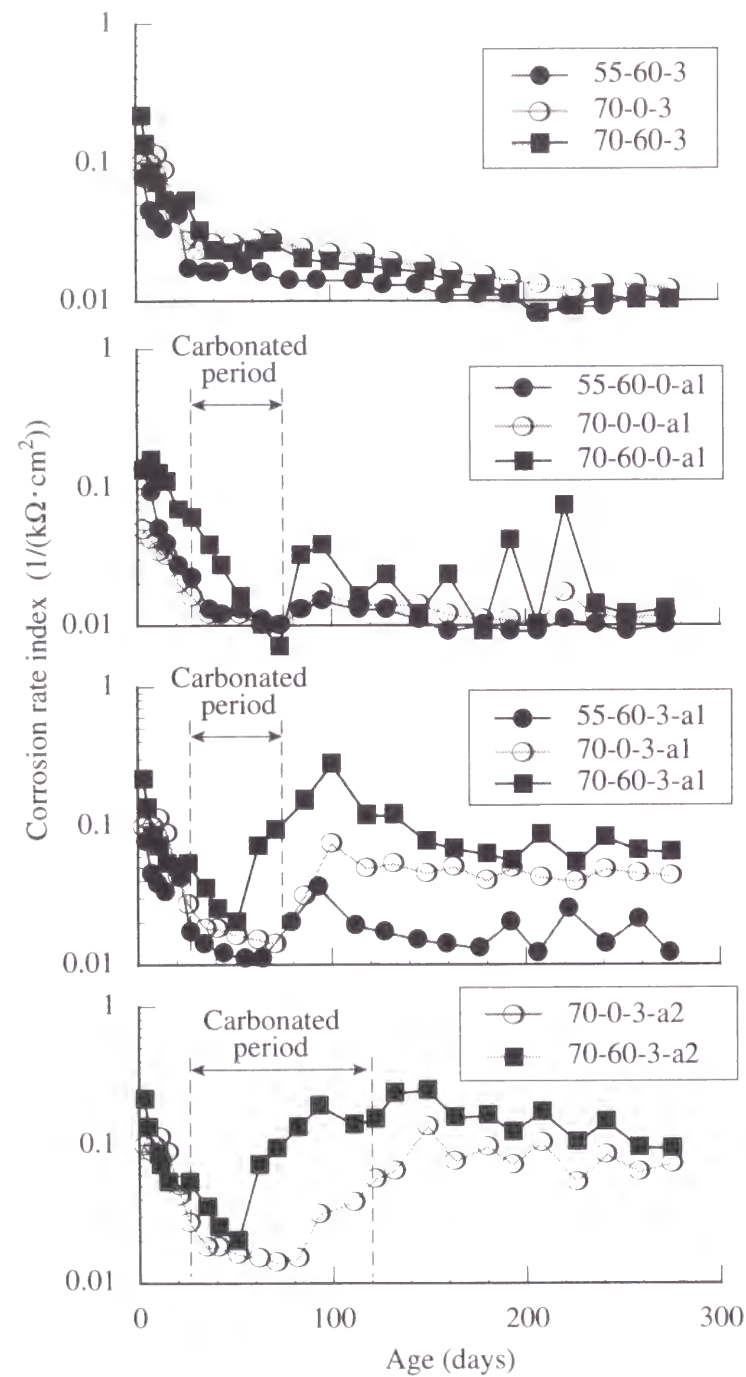


Fig. 4.42 Corrosion rate indexes of steel bar

り、高炉スラグ微粉末を用いた 70-60-3-a1 の方が腐食量が多いが、中性化促進が終了した後の両者の腐食速度指標は、それほど変わらない。ただし、両者の腐食減量および腐食面積率は、同一材令において測定されているため、中性化促進後の腐食におけるカソード反応が容易な乾湿繰返し環境におかれた期間が異なり、腐食量が異なったものと考えられる。

一方、供試体 70-60-3-a1 と 70-60-3-a2 は中性化深さが異なると考えられるにもかかわらず、その腐食速度および腐食量にはそれほど大きな差はない。中性化あるいは塩害による鉄筋の腐

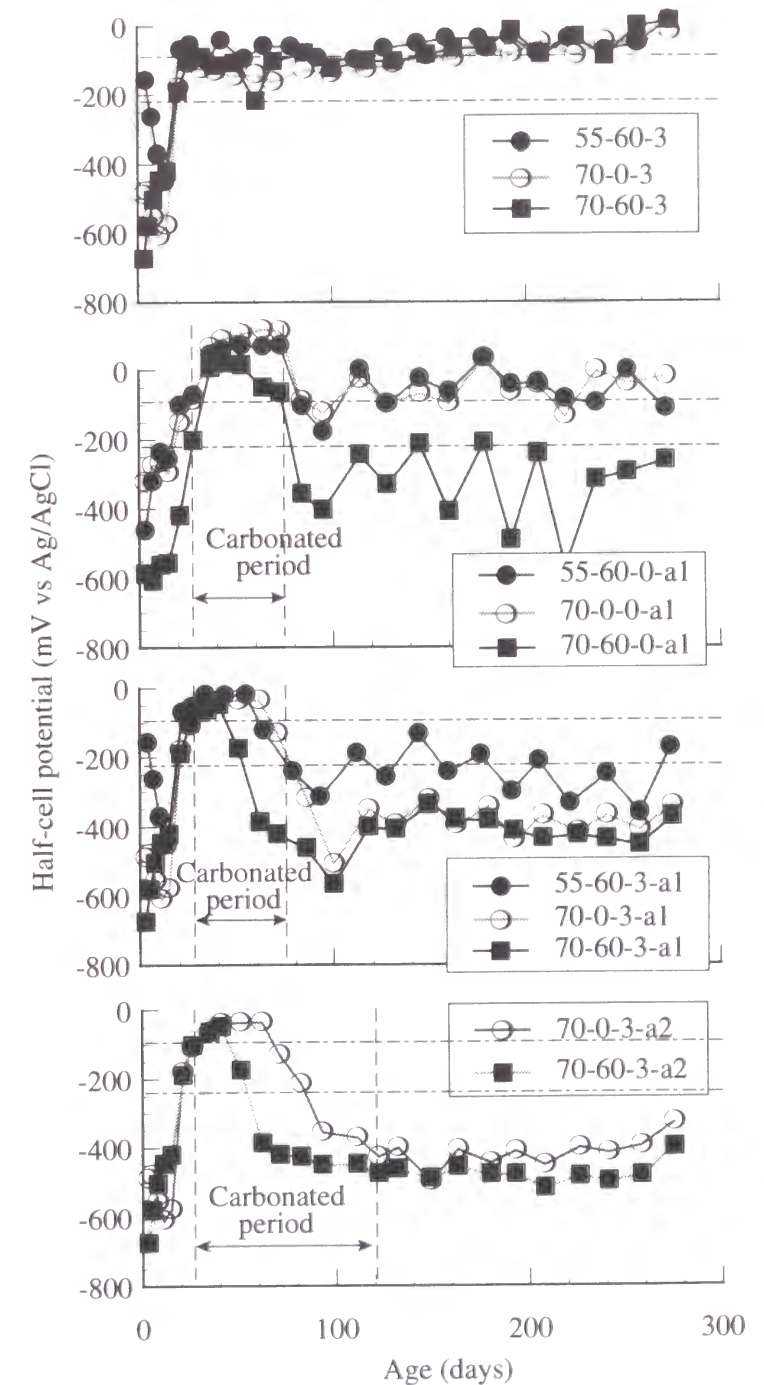


Fig. 4.43 Half-cell potential of steel bar

食は、コンクリート中の鉄筋の不動態被膜が破壊されることによって生じるが、それ以降の腐食の進行は、カソード反応、すなわち酸素と水分の供給量と、コンクリート抵抗によって律速される。したがって、供試体 70-60-3 の場合には、中性化促進期間 a1 (45 日間) が終了した時点で既に鉄筋の不動態被膜が破壊されており、また両者とも高水結合材比で物質の移動も比較的容易であるため、中性化促進期間以降の腐食速度に差が見られなかったものと考えられる。

また、自然電位の経時変化を Fig. 4.43 に示す。先程自然電位を用いて腐食の進行状況を判定するのが困難であることは既に述べたが、Fig. 4.41 より、腐食の程度の概要は得ることが可能であると考えられる。

いずれの供試体においても、中性化によって腐食速度指標が急激に増大する時期と、自然電位が卑変する時期はほぼ一致しており、自然電位によっても腐食の有無の判定は可能であると考えられる。

Fig. 4.44 にコンクリート抵抗と高炉スラグ微粉末置換率の関係を示す。水セメント比による相違はそれほど大きくなく、水結合材比が 55%、70% の場合ともに、高炉スラグ微粉末の置換率が大きくなるとともにコンクリート抵抗も大きくなり、置換率 60% のものは 0% のものの 4～5 倍程度も大きい。ここで用いた供試体は、塩分をあらかじめ練混ぜ時に混入し、また供試体全体を中性化促進させたため、マクロセル腐食は生じていないものと考えられるが、RC 部材中の塩分濃度の相違等によりマクロセル腐食が生じた場合には、コンクリート抵抗の大きな高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの方が鉄筋防食上、有利となることも考えられる。

4.5 本章のまとめ

本章では石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートへの塩分の浸透とコンクリートの細孔構造との関係について考察をおこない、さらには鉄筋腐食との関係について検討を行った。

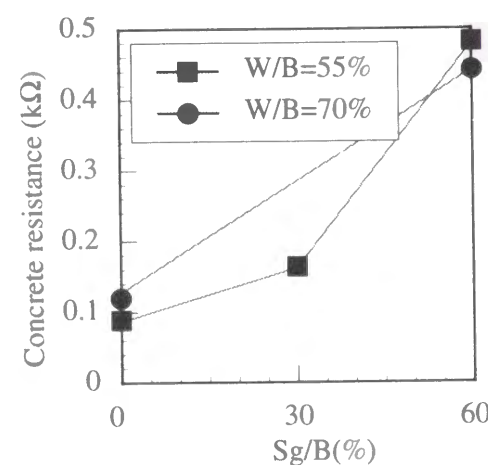


Fig. 4.44 Concrete resistance

また高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの塩害、中性化に対する鉄筋防食性能について検討を行った。

本章で行なった検討の範囲から得られた主な結論は以下の通りである。

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

- (1) 石灰石微粉末を使用することによって、材令初期におけるセメントの水和が促進され、コンクリート中のセメントの硬化体組織は緻密になる。ただし、それ以降は水和はあまり進行しない。
- (2) 石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートは、同一水セメント比の普通コンクリートと比較して、塩分の浸透量が小さい。そのため鉄筋の発錆時期は若干遅延される。
- (3) 石灰石微粉末の使用の有無、あるいはコンクリートの種別にかかわらず、コンクリートの細孔量と塩分浸透の拡散係数の間には、よい相関関係が存在する。
- (4) 鉄筋の腐食状況と自然電位、分極抵抗といった電気化学的測定値の間には、よい相関関係が存在する。

高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

- (5) 高炉スラグ微粉末の使用によりセメント硬化体組織は異なったものになり、その比表面積、使用量にも影響を受ける。また、長期材令においても硬化反応の進行が継続する。
- (6) 高炉スラグ微粉末の使用によって、コンクリート中への塩分の浸透は抑制される。また本研究の期間内では鉄筋は発錆しない。
- (7) コンクリートの細孔量と拡散係数の関係は、高炉スラグ微粉末の使用の有無によって異なる傾向を示す。
- (8) 高炉スラグ微粉末を用いた場合、鉄筋に腐食が生じていないにもかかわらず自然電位が卑な値となり、腐食速度指標も大きな値となる。

さらに、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの鉄筋防食性能に関して、

- (9) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、塩水練りを行なった場合、塩化物イオンの固定能力が低い。
- (10) 内在塩分によって塩害が単独で作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋防食性能に優れている。
- (11) 中性化が単独で作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは中性化速度が大きく、鉄筋腐食が生じやすい。
- (12) 塩害と中性化の両者が作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋の腐食が早期に生じ、腐食量も大きい。

以上から、石灰石微粉末、高炉スラグ微粉末を用いて適切に製造された高流動コンクリートは、同一水結合材比のコンクリートと比較して、それぞれ塩化物イオンの浸透に対する抵抗性に優れることが明らかとなった。これらの結果は第3章において明らかにした骨材周囲の遷移帯の構造と密接にかかわっていると考えられる。すなわち、石灰石微粉末の場合にはブリーディングの抑制によって、高炉スラグ微粉末の場合には、その反応生成物による遷移帯の充填効果によって遷移帯が密実になることにより、コンクリートに対する塩化物イオン等に対する抵抗性が向上したため、鉄筋の腐食の発生が抑制されたものと考えられる。

ただし、塩害に加えて中性化が作用する複合劣化環境に置かれた場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは必ずしも耐久性に優れるわけではないことが明らかになった。したがって、耐久性の向上を目指して高炉セメント、あるいは高炉スラグ微粉末を用いる場合には、環境条件等を十分考慮したうえで配合の検討を行うことが必要となろう。

今後の課題としては、これら混和材が物質透過性に与える影響について、その水和物の細孔構造との関係において定量化を図ることがあげられる。また、ここでは塩分浸透に対して主に細孔構造という物理的側面から注目したが、さらに水和物による塩化物イオン等の吸着等、化学的作用に対して検討を行う必要もあると思われる。

参考文献

- 1) 土木学会：高流動コンクリート施工指針，コンクリートライブラリー93，p. 3，1998.7
- 2) 日本コンクリート工学協会：超流動コンクリート研究委員会報告書（II）付録3，1994.5
- 3) 日本コンクリート工学協会：コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準（案），p. 1，1987.4
- 4) 内川浩，羽原俊祐，沢木大介：硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帯厚さの評価ならびに遷移帯厚さと強度との関係の検討，コンクリート工学論文集，第4巻，第2号，pp. 1-8，1993.7
- 5) 例えば，富沢年道，藤井學：コンクリート用材料としての石灰石微粉末に関する考察，ダム技術，No. 54，pp.3-15，1991
- 6) 小林孝一，服部篤史，宮川豊章，藤井學：石灰石微粉末の混和がセメントの初期水和に与える影響，セメントコンクリート論文集，No. 50，pp. 570-575，1996.1
- 7) 永野宏雄，内藤隆史：飛沫帯にあるコンクリート中への塩素浸透に関する拡散理論の応用，コンクリート工学年次講演会論文集，Vol. 7，pp. 85-88，1985.6
- 8) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性，セメント・コンクリート，No. 550，pp. 50-63，1992

- 9) 小林孝一，服部篤史，宮川豊章，藤井學：微粉末混和材を用いたセメントペーストと骨材の界面性状，材料，第45巻，第9号，pp. 1001-1007，1996.9
- 10) M. Maage, S. Helland, E. Poulsen, O. Vennesland and J. E. Carlsen : Service Life Prediction of Existing Concrete Structures Exposed to Marine Environment, ACI Material Journal, Vol. 93, No. 6, pp. 602-608, 1996
- 11) 米澤敏男，V. Ashworth, R. P. M. Procter：セメント水和物によるモルタル細孔溶液中のCl⁻固定のメカニズム，コンクリート工学年次論文報告集，No. 10，Vol. 2，pp. 475-480，1988.6
- 12) S. Diamond : Cement Concrete and Aggregate, Vol. 18, No. 2, 1986
- 13) 李宗揆，大場陽子，坂井悦郎：C₃A-CaCO₃-H₂O系の水和反応，セメント・コンクリート論文集，No. 51，pp. 38-43，1997.12
- 14) ASTM C 876-87 Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 1977
- 15) 岡田清編：最新コンクリート工学，国民科学社，1986
- 16) 大即信明，横井聡之，下沢治：モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響，土木学会論文報告集，No. 360/V-3，pp. 111-118，1985.8
- 17) 宮川豊章：Early Chloride Corrosion on Reinforcing Steel in Concrete, 京都大学博士論文，1985.5
- 18) 例えば，田村博，永山勝，下澤和幸：鉄筋の電気化学的特性値に関する一考察，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 12，No. 1，pp. 429-434，1990.6
- 19) 佐野清史，末岡英二，中村亮太，宮川豊章，藤井學：細骨材粒度が増粘剤系高流動コンクリートのフレッシュ性状に与える影響，材料，第45巻，第9号，pp. 973-978，1996.9
- 20) G. Blunk, P. Gunkel and H. G. Smolczyk : On the Distribution of Chloride between the Hardened Cement Paste and Its Pore Solution, 8th International Congress on Chemistry of Cement, Vol. V, pp. 85-90, 1986
- 21) D. E. Macphee and H. T. Cao : Theoretical Description of Impact of Blast Furnace Slag (BFS) on Steel Passivation in Concrete, Magazine of Concrete Research, Vol. 45, No. 162, pp. 63-69, 1993
- 22) 盛岡実，二階堂泰之，久保田賢，浅賀喜与志：各種刺激剤を混和した高炉スラグセメント硬化体の中性化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 18，No. 1，pp. 741-746，1996.6
- 23) 日本建築学会：高耐久性鉄筋コンクリート造設計施工指針（案）・同解説，p. 179，1991.7
- 24) 土木学会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの特性，高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの施工指針，pp. 88-94，1996.6
- 25) 中本純次：高炉スラグ高含有コンクリートの有効利用に関する基礎的研究，京都大学博士

- 論文, pp. 5-6, 1997. 1
- 26) 内田清彦：凝結のコントロール, C&C エンサイクロペディア, セメント協会, pp. 62-64, 1996. 7
- 27) 羽原俊祐：硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶応義塾大学博士論文, p. 33, 1992
- 28) 大即信明他：塩害 (I), 技報堂出版, p. 32, 1986. 5
- 29) Von J. Tritthart : Bewehrungskorrosion - Zur Frage des Chloridbindevermögens von Zement, ZEMENT-KALK-GIPS, Vol. 37, No. 4, pp. 200-204, 1984
- 30) 岡田清, 明石外世樹, 小柳洽：新編土木材料学, 国民科学社, pp. 204-205, 1987. 4
- 31) 中村士郎, 小林孝一, 服部篤史, 宮川豊章：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリート中の鉄筋腐食に関する電気化学的検討, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, 1998. 7
- 32) 金尚奎, 鶴見敬章, 大門正機：高炉スラグセメント硬化体の炭酸化反応, 第48回セメント技術大会講演集, pp. 632-637, 1994. 5
- 33) 土木学会：高流動コンクリートに関する技術の現状と課題, 1996. 12
- 34) 小林孝一, 渡邊佳彦, 服部篤史, 宮川豊章：高流動コンクリートを用いて断面補修を行った塩害コンクリート部材の鉄筋腐食特性について, 土木学会論文集, 投稿中
- 35) 笹谷輝彦, 鳥居和之, 川村満紀：自然環境下に暴露したコンクリート中の鉄筋の腐食性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No. 1, pp. 787-792, 1994. 6
- 36) 東邦和, 小西正郎, 白石祐彰, 福田聡之：海水飛沫を受けるRC構造物の塩分浸透と鉄筋腐食に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.16, No. 1, pp. 781-786, 1994. 6
- 37) G. K. Glass and N. R. Buenfeld : The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete, Corrosion Science, Vol. 39, No. 5, pp. 1001-1013, 1997
- 38) 北後征雄, 小林茂広, 菊池保孝, 宮川豊章, 藤井學：コンクリート構造物の鉄筋腐食に関する複合要因の影響, 材料, Vol. 45, No. 9, pp. 1048-1054, 1996. 9
- 39) 岸谷孝一, 小林一輔, 檜野紀元, 宇野祐一：塩化物を含むコンクリート中における鉄筋腐食と中性化の関係, コンクリート工学論文集, Vol. 2, No. 1, pp. 77-84, 1991. 1
- 40) P. S. Mangat and B. T. Molloy : Influence of PFA, Slag and Microsilica on Chloride Induced Corrosion of Reinforcement in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol. 21, pp. 819-834, 1991
- 41) H. T. Cao, L. Bucea and V. Sirivivatnanon : Influence of Binder Type on Anodic Dissolution of Steel Embedded in Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 2, pp. 203-213, 1994

第5章

高流動コンクリートにより断面修復された塩害コンクリート部材の鉄筋腐食特性

5.1 はじめに

コンクリート構造物は本来, 耐久性に優れているが, 一方では近年コンクリート構造物の早期劣化が顕在化しており, これらの劣化の原因のひとつとして鋼材の腐食をあげることができる。鋼材の腐食は腐食ひびわれの発生した段階で目視によっても発見可能となるが, その場合には腐食はすでに進行しており, さらに腐食ひびわれの発生によって腐食が加速されることも多い。また腐食が進行するほど補修による対策も困難となるので, コンクリート構造物に対してモニタリング等を用いた適切な維持管理を行ない, 腐食ひびわれによって鋼材の腐食が顕在化する前にそれを把握することが極めて重要である。

既に鋼材の腐食が生じてしまったコンクリート構造物においては, 場合によっては何らかの補修を行なうことになるが, 例えば塩分を含むコンクリート部分をはつり取り断面修復を行なう場合には, 腐食メカニズムを正しく理解, 把握した上で適切な対処を行なわないと, 再び腐食が生じ, マクロセル腐食によってかえって劣化が加速されることも起こりうる。

また, 近年開発された高流動コンクリートは, 優れた変形, 流動性能を有する。塩害により劣化した橋梁等において断面修復を行なう場合, その打設は逆打ち, または狭窄部に対する打設となることが多く, 高流動コンクリートはそのような場合での適用が極めて有効であると考えられる。

そこで本章では, 塩害によって劣化した構造物を高流動コンクリート, あるいは普通コンクリートで断面修復を行なうことを想定し, その鉄筋腐食性状を電気化学的手法を用いて^{1)~6)}, 調査, 検討を行なうことを目的とした。

5.2 実験概要

5.2.1 使用材料と配合

用いた配合を**Table 5.1**に示す。ここでは普通コンクリートと2種類の高流動コンクリートを用いた。

普通コンクリートは塩害を想定し, 塩化物イオン (Cl⁻) を練り混ぜ時に単位水量の1.5% (2.75kg/m³) 混入したもの (N15), 3.0% (5.5kg/m³) 混入したもの (N30), 全く混入しな

Table 5.1 Mix proportions

Concrete	W/C (%)	W/(C+Lp) (%)	s/a (%)	Unit mass(kg/m ³)						Water reducing agent (C+Lp)×%	Air entraining agent (C+Lp)×%
				W	C	Lp	S	G	NaCl		
NN			50.0				867		0		
N15	60	60	49.9	183	305	0	863	891	4.575	0.25*	0.0053
N30			49.7				858		9.15		
SL	60	32.4	50.0	170	283	242	780	800	0	2.1**	0.01
SH	45	33.1	50.1	174	387	138	783			2.2**	0.01

* Water reducing agent

** High-range water reducing agent

Table 5.2 Properties of materials

Cement	Ordinary Portland cement Specific gravity : 3.15, Blane fineness : 3260cm ² /g
Limestone powder	CaCO ₃ : >95%, Specific gravity : 2.73, Blane fineness : 6770cm ² /g
Fine aggregate	River sand, Specific gravity : 2.57, Water absorption : 1.80%, Fineness modulus : 2.63
Coarse aggregate	Crushed stone, Specific gravity : 2.64, Maximum size : 15mm, Fineness modulus : 6.18
Water reducing agent	Lignosulfonic acid
High-range water reducing agent	Polycarboxylic acid
Air entraining agent	Rosin based anionic surfactant

いもの (NN) の3種類とした。これらの塩分量は、従来複数の研究者によって報告されている鉄筋発錆に対するコンクリート中の塩分量のしきい値である1.2~2.5kg/m³を若干上回る量と、その2倍の量に相当する⁷⁾⁸⁾。Cl の混入はNaClで行い、NaClの増量分は単位細骨材量を減じた。

高流動コンクリートは石灰石微粉末 (Lp) を用いた粉体系高流動コンクリートで、普通コンクリートと同一水結合材比 (W/C=60%) で普通強度のもの (SL) と、低水結合材比 (W/C=40%) で比較的高強度のもの (SH) の2種類を用いた。

また、使用材料をTable 5.2に示す。セメントの比表面積が3320cm²/gであるのに対し、石灰石微粉末はセメントと併せ用いた場合の粉体全体としての粒度分布を調整するために、比表面積が6770cm²/gと比較的粉末度の大きなものを用いた。CaCO₃の純度は97%以上である。

5.2.2 供試体と養生、環境条件

本章では2種類の供試体を作製した。

Type-1供試体 (Fig. 5.1) は、桁部材下面のパッチングによる補修を想定した100×100×800mmの供試体で、鉛直打継目を有し、測定用コードを接続した長さ700mmの黒皮つきD10鉄筋を2本を、鉄筋径の約2倍に相当するかぶり20mmで配筋した。測定用コード (14Ω/m vs 100V, 長さ500mm) は、鉄筋の端部をグラインダーで研磨して黒皮を取り除いた部分にハンダ付けした上を自己融着テープとエポキシ樹脂で被い、この部分で水分が鉄筋に達し腐食が生じるのを防いだ。同様に鉄筋の切断面もすべてエポキシ樹脂で被い、腐食が切断面で生じるのを防いだ。かぶりの確保には、スペーサーを用いず、アクリル板とテフロン線を用い、打設後これらを静かに除去することによって行なった。

供試体中央部は長さ300mmの補修材部分で、この部分には配合NN, N15, N30を打設した。供試体の両端部分それぞれ250mmは基材部分で、配合NN, SL, SHを打設した。打設方法は、1日目に補修材を中央部300mm (C part) に打設し、2日目にあらかじめ補修材部の打継面を霧吹きで湿らせた後、基材を補修材の左 (L part) と右 (R part) に各250mm打継ぎし、3日目に脱型した。その後大気中にある実験室内で、塩分濃度3% (Cl 換算) の塩水を一日一回散水した。ただし、脱型以後も供試体は常に打設面を上にして静置した。

供試体一覧をTable 5.3に示すが、各2体ずつ作製した。また、打継目からの塩化物イオンの浸透や打継目でのコンクリート抵抗の変化が予想され、結果に影響を与える恐れがあるために、打継目を有せず、同一配合で一体打設を行なった供試体と、基材部と補修材部で同一配合のコンクリートを使用するが、他の供試体と同様に2日にわたって打設を行ない打継目を設けた供試体も作製し、比較、検討を行なった。

Type-2供試体 (Fig. 5.2) は、マクロセル腐食とミクロセル腐食を分離して検討を行うために作成した100×100×400mmの供試体で、水平打継目を有し、Type-1供試体と同様に測定用

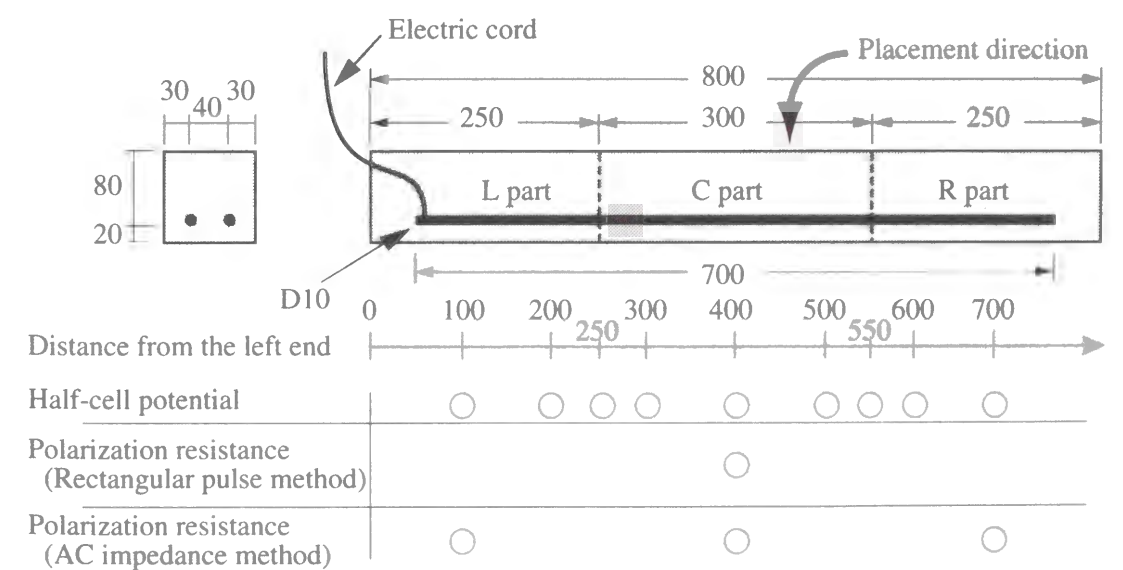


Fig. 5.1 Type-1 specimen (unit : mm)

Table 5.3 Factors of Type-1 Specimens

	L	C	R	
N15-NN-N15	N15	NN	N15	Repaired with NN, normal concrete
N15-NN-N30			N30	
N30-NN-N30			N30	
NN-SL-N15	NN	SL	N15	Repaired with SL, self-compacting concrete of normal strength
N15-SL-N15	N15		N15	
NN-SL-N30	NN		N30	
N15-SL-N30	N15		N30	
N30-SL-N30	N30		N30	
NN-SH-N15	NN	SH	N15	Repaired with SH, self-compacting concrete of high strength
N15-SH-N15	N15		N15	
NN-SH-N30	NN		N30	
N15-SH-N30	N15		N30	
N30-SH-N30	N30		N30	
NN		NN		For investigation of influences of joint
NN-NN-NN	NN	NN	NN	
N15		N15		
N30		N30		
N30-N30-N30	N30	N30	N30	
SL		SL		
SL-SL-SL	SL	SL	SL	
SH		SH		

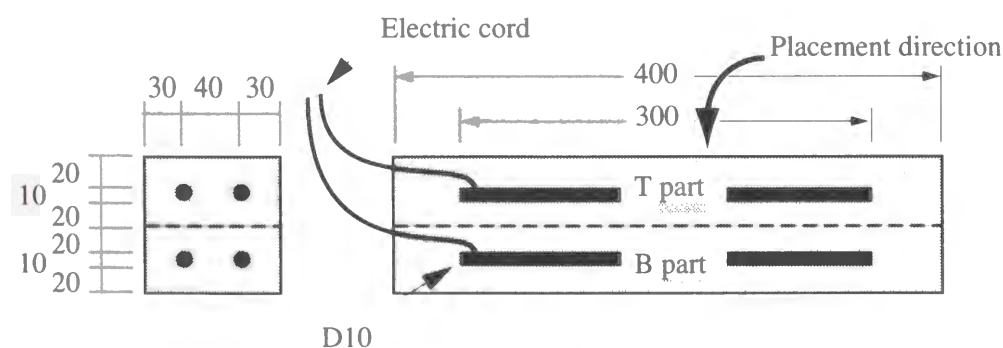


Fig. 5.2 Type-2 specimen (unit : mm)

コードを接続した長さ300mmのD10鉄筋を、打設面および底面からのかぶり20mmとしてそれぞれ2本ずつ、計4本配筋した。供試体の底部50mm（B part）は補修材部分で、配合NN，SL，SHを打設した。また供試体上部50mm（T part）は基材部分で、配合N30を打設した。打設方法は、1日目に補修材部分を打設し、2日目にあらかじめ打設面を霧吹きで湿らせた後、基材を補修材の上に打継ぎし、3日目に脱型した。その後塩分濃度3%（Cl⁻換算）の塩水を一日一回

散水した。脱型以後も供試体は常に打設面を上にして静置した。

供試体一覧をTable 5.4に示すが、各2体ずつ作製した。また、Type-1供試体と同様に、打継ぎを行わずに一体打設した供試体も作製した。

なお、本章において補修材を先に打設したのは、Type-2供試体における基材と補修材の位置関係を、実構造物の桁部材における両者の関係と同一にするためであり、Type-1供試体の打設順序もこれにしたがった。さらに、打継面に対してチップング等の通常の打継ぎ処理を行わなかったのは、高流動コンクリートは打継目において良好な付着強度を有するため⁹⁾、また通常の施工が困難な個所に適用されることが多いため、断面修復に際して、このような通常の処理を行わずに打設を行なう場合も考えられるためである。さらに、桁部材の補修に関しては、逆打ち工法が多く用いられると考えられるため、打継ぎ部に生じるブリーディングによるレイタンスの処理も困難であると考えられる。

5.2.3 測定項目

Type-1，Type-2供試体のそれぞれの鉄筋の自然電位，分極抵抗を測定した。

Type-1供試体においてはFig. 5.1に示したように、100mm間隔および打継目位置での鉄筋の自然電位を測定した。照合電極には飽和塩化銀電極（Ag/AgCl）を用い、鉄筋のかぶり側から測定を行なった。また重畳二重矩形波法（電流10μA～1mA，周波数0.1Hzと800Hzの矩形波重畳パルス）により鉄筋の見掛けの分極抵抗を測定した。ただし分極抵抗測定時には100×800mmの銅板を湿布を介して供試体のかぶり側の表面に密着させ対極とし、照合電極は供試体側面の鉄筋中央部に設置して（Fig. 5.1参照）測定を行なった。測定は第1日目の打設から数えて材令3日，5日，7日，14日，以降は1～2週間間隔で行なった。

また材令160日の時点で、交流インピーダンス法（交流電圧±10mVp-p，周波数10Hz～10mHz）による分極抵抗も測定した。測定位置はFig. 5.1に示したとおりで、主対極とそれを囲むガード対極の二重円盤からなる二重対極（Fig. 5.3）を用いてかぶり側から測定を行なった。

Type-2供試体は4本の鉄筋に接続されたコードを打設直後から測定時以外は常時結線して、

Table 5.4 Factors of Type-2 Specimens

	T	B	
N30-SL	N30	SL	Repaired
N30-SH		SH	
N30-NN		NN	
NN	N30	NN	Not repaired
N30		N30	

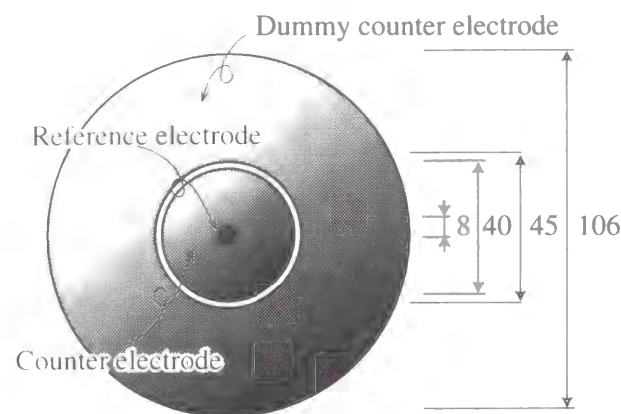


Fig. 5.3 Counter electrode for AC impedance method (unit : mm)

マクロセル腐食電流が流れるようにした。また、それぞれの鉄筋の中央位置での自然電位を、飽和塩化銀電極（Ag/AgCl）を照合電極として、鉄筋のかぶり側から測定し、100×400mmの銅板を対極として、湿布を介して供試体のかぶり側の表面に密着させ、Type-1供試体と同様の方法で見掛けの重畳二重矩形波法（条件はType-1供試体と同様）による見掛けの分極抵抗を測定した。さらに材令160日の時点で交流インピーダンス法（条件はType-1供試体と同様）を用い、鉄筋中央部での分極抵抗を測定した。これらの測定は、各鉄筋のコードを結合していない状態で行なった。

また、材令28日を経過した時点から補修材側から基材側に流れるマクロセル腐食電流量を、無抵抗電流計で測定した。

Type-1, Type-2供試体ともに材令160日の時点で、各2体ずつの供試体のうち1体を解体し鉄筋をはつりだして、鉄筋の腐食状況をスケッチし、鉄筋の腐食面積率を求めた。さらにJCI-SC1「コンクリート中の鋼材の腐食評価方法」¹⁰⁾により、鉄筋の腐食減量を測定した。

さらに、Type-2供試体の供試体N30-NNおよび供試体NNにおいて、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」¹⁰⁾に従い、鉄筋をはつり出した時点での、供試体表面より深さ1cmごとの全塩分および50℃温水可溶性塩分の測定を、電位差滴定法により行なった。ただし、試料の採取には既往の研究を参考にしてドリル法を用い¹¹⁾、各測定における試料量は1gとした。

5.3 実験結果および考察

各配合のコンクリートのフレッシュ性状、および材令28日での圧縮強度をTable 5.5に示す。この圧縮強度は、他の供試体と同様の脱型、養生および散水を行なったφ100×200mmの供試体から得られたものである。水セメント比が普通コンクリートと同一の高流動コンクリートSLは、普通コンクリートよりも圧縮強度が大きくなった。第3章で明らかにしたように、石灰石微粉末の結合材に対する外割添加により、遷移帯が緻密化した、あるいは石灰石微粉末がセメ

Table 5.5 Properties of concrete

Mixture	Slump flow (cm) (*Slump)	V funnel flowing time (sec)	Air (%)	Compressive strength at 28 days age (MPa)
NN	*9.5	-	4.5	32.4
N15	*9.7	-	4.7	30.1
N30	*14.0	-	4.5	29.2
SL	63.0×62.1	8.2	5.0	34.9
SH	68.8×67.3	10.2	5.3	49.0

ントの水和を促進した結果であると考えられる。また、塩分を混入した普通コンクリートN15, N30は、塩分を混入しないNNよりも強度が低くなった。第4章4.4.2項において考察を行なったように、塩分の混入がセメントの水和に影響を与えたためであると考えられる。

また、いずれの配合もスランプフロー（スランプ）、Vロート流下時間、空気量の目標値を満たした。

5.3.1 鉄筋の腐食状況

Type-1供試体からはつりだした鉄筋の腐食減量を、鉄筋の表面積あたりに換算した値（g/cm²）でFig. 5.4に示す。ただし得られた腐食減量は、クエン酸二アンモニウム（(NH₄)₂HC₆H₅O₇）による鉄筋黒皮の溶解の影響を含んでいると考えられるため、各鉄筋の重量減少量から、腐食のほとんど生じていなかったType-1供試体SHの1本の鉄筋から得られた腐

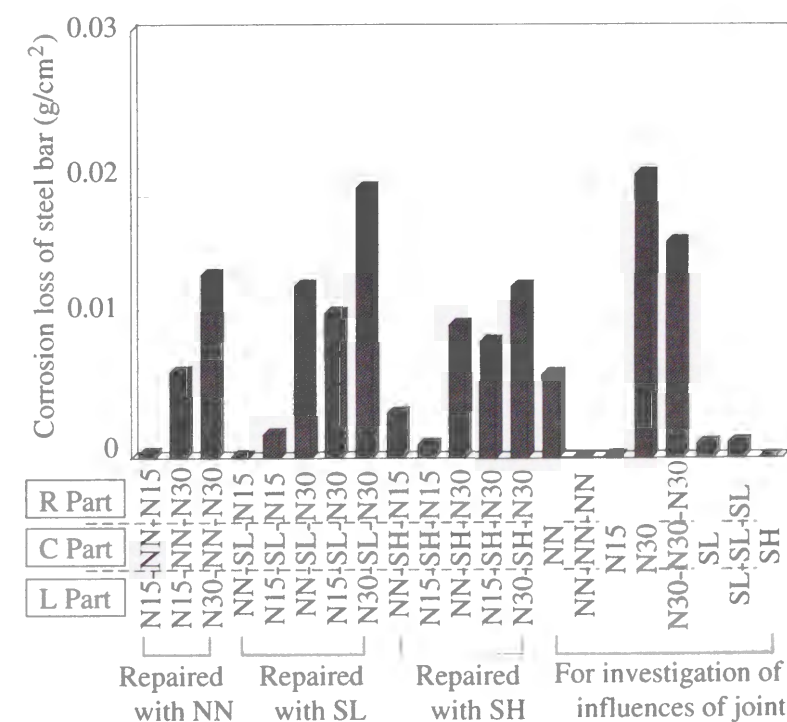


Fig. 5.4 Corrosion loss of steel bar (Type-1)

食減量を差し引くことにより補正したものを示している。またType-1供試体からはつりだした鉄筋のそれぞれ基材部と補修材部から得られた腐食面積率をFig. 5.5に示す。ただし、打継目を有しない供試体の場合も、鉄筋の中央300mmの部分と両端それぞれ200mmずつの部分の腐食面積率を別個に示した。

供試体SL-SL-SLとSL、N30-N30-N30とN30、NN-NN-NNとNNをそれぞれ比較すると、塩分が供試体中に浸透する欠陥部となりうる打継目を有する供試体よりも、むしろ打継目を有しない供試体の方が腐食減量あるいは腐食面積率が大きいという結果になった。本章では供試体を定常状態に置かず、塩水を散布するという手法を用いたため、供試体間で塩分の浸透に差が出たものと考えられる。しかし、これら供試体に関しては目視による腐食状況の観察によっても打継目付近の鉄筋に腐食が集中して見られた例はほとんどなかったため、散水による外来塩分が打継目から集中的に供試体内部へ浸透してはいないと考えられ、本章で得られた結果はおおむねそれぞれの配合のコンクリートの固有の特性を反映したものであると考えられる。

補修材として用いたコンクリートの種類にかかわらず、基材部分に練混ぜ時に塩分を単位水量の3%（Cl⁻換算）混入した配合N30を用いた供試体の腐食減量、およびその供試体の中でも配合N30を打設した部分の鉄筋の腐食面積率が大きくなっている。したがって、これら供試体における鉄筋の腐食減量の大部分は配合N30を打設した基材部分の鉄筋の腐食によるものと考えられる。

それに対し、塩分を単位水量の1.5%（Cl⁻換算）混入した配合N15を基材部分に用い、配合N30を含まない供試体の腐食減量は、基材部、補修材部ともに練混ぜ時に塩分を混入していない供試体の腐食減量と大きな差はなかった。しかし、配合N15を打設した基材部の鉄筋の腐食面積率は、塩分無混入部分の鉄筋と比較して大きく、配合N30の部分の腐食面積率とほとんど同じほど大きいものもあった。従来、コンクリート中の鉄筋の腐食が激しくなる塩分量のしきい値は、コンクリート質量に対して1.2～2.5 kg/m³とされている⁷⁾⁸⁾。本章で用いた配合N15の塩分量は2.75kg/m³に相当し、この値を若干上回っているため、腐食が生じてはいるが、腐食減量が小さいことから、現時点ではそれほど激しい腐食は生じていないものと考えられる。ただし、すでに塩分によってこの部分の鉄筋の不動態被膜は破壊されていると考えられることから、今後この部分の腐食の進行が激しくなることも予想されるため、その経過を継続して検討することが必要であると考えられる。

また、塩分濃度の異なるコンクリートを打ち継いだ場合には、塩分を含む基材部の鉄筋の、打継目に隣接する位置において腐食が生じている場合が多くみられた。隣接するコンクリートの塩分濃度が異なる場合には、鉄筋にマクロセル腐食が生じ、さらにその腐食は打継目近傍に生じることが報告されている¹²⁾¹³⁾。また前述のように打継目そのものからの供試体内部への外来塩分の進入はそれほど多くないと考えられるために、本章で塩分濃度差を有する供試体で観察された打継目近傍の腐食も、塩分濃度差により生じたマクロセル腐食によるものであると考

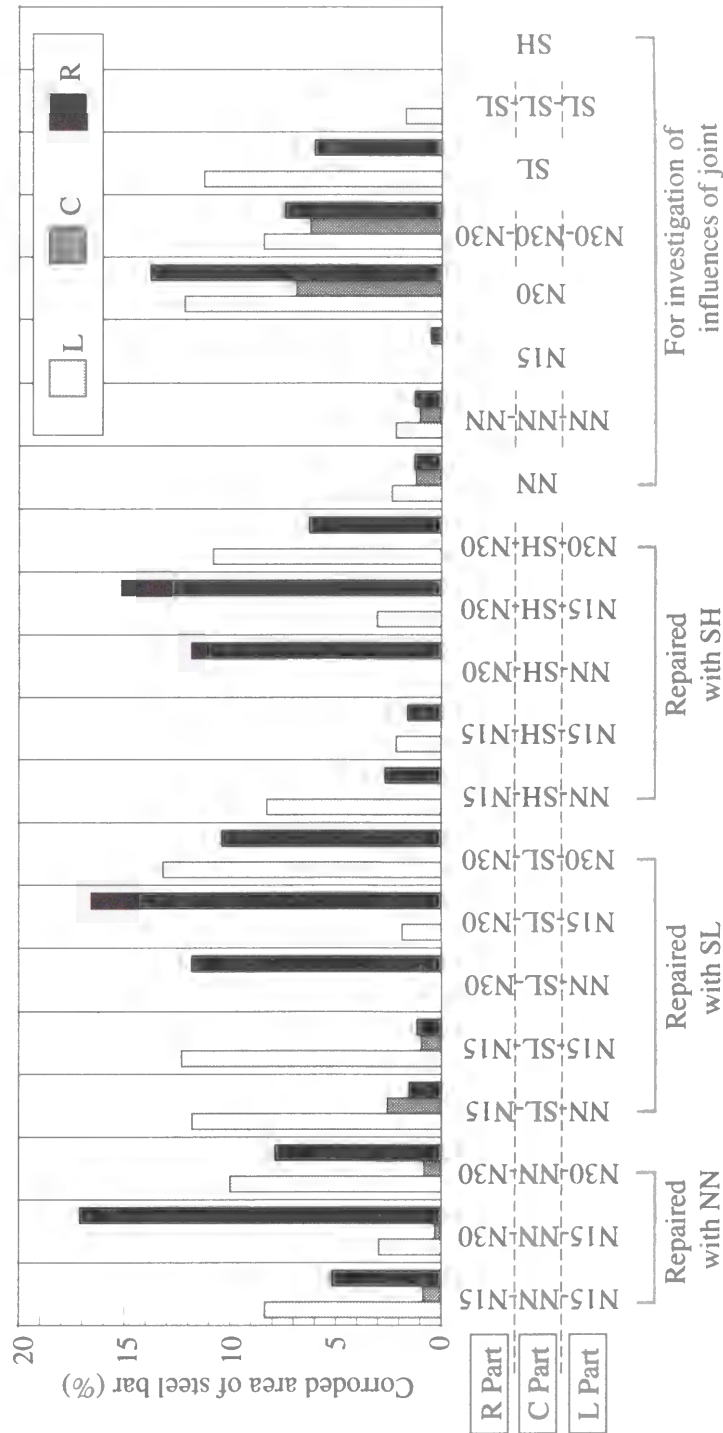


Fig. 5.5 Corroded area of steel bar (Type-1)

えられる。

さらに、補修材として普通コンクリートNN、普通強度の高流動コンクリートSLを用いた場合には、逆に補修材側の打継目近傍にも鉄筋腐食が観察される場合があった。塩分を含む基材部から塩分が濃度拡散によって補修材側に移動し、補修材側の鉄筋に腐食が生じた可能性がある。

補修材として低水セメント比の高流動コンクリートSHを用いた供試体は、補修材部分の鉄筋の腐食面積率がいずれの場合にも0%であることから、このコンクリートは鉄筋の防食性能が高いといえる。ただし、それらの供試体の基材部分では鉄筋の腐食面積率、腐食減量ともに、他の補修材を用いた場合と同様の値となっていることから、塩害構造物の補修を行なう際には、塩分が含まれる部分を残らず除去したうえで断面修復を行なうことがきわめて重要であるといえよう。

普通強度の高流動コンクリートSLを補修材として用いた供試体は、補修材部分の鉄筋に若干の腐食が認められた。塩水の散水によって、供試体の鉄筋表面まで塩分が到達したため、あるいは基材部の塩分が濃度拡散によって補修材部に移動したためであると考えられ、その腐食面積率は、塩分を含まない普通コンクリートNNを補修材として用いたものとはほぼ同様であった。ただし、補修材として普通コンクリートNNを用いたものは、すべての供試体において補修材部分に鉄筋腐食が生じていたのに対し、高流動コンクリートSLを用いたものは、腐食面積率が0%で目視では腐食が全く観察されないものもあった。

Type-2供試体からはつり出した鉄筋の腐食減量をFig. 5.6に示す。ただしFig. 5.4と同様に、腐食のほとんど生じていなかったType-2供試体のNNの補修材側の1本の鉄筋から得られた腐食

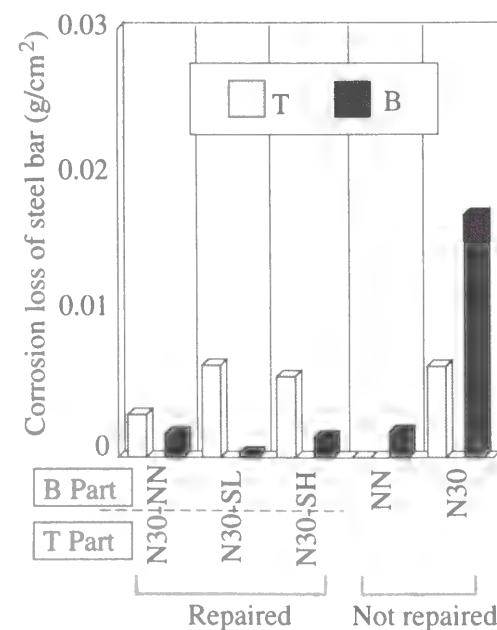


Fig. 5.6 Corrosion loss of steel bar (Type-2)

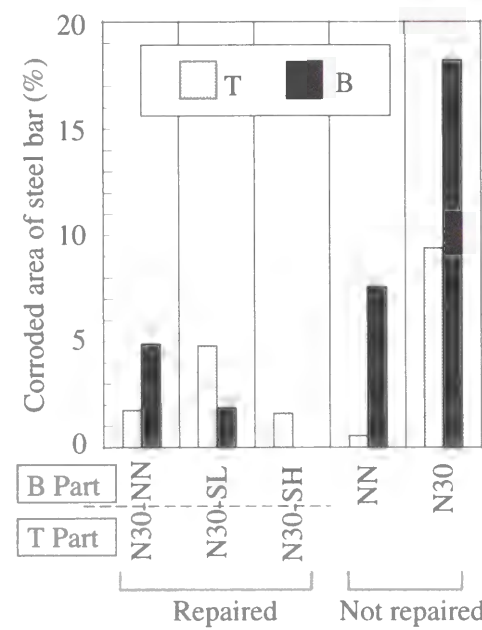


Fig. 5.7 Corroded area of steel bar (Type-2)

減量を差し引くことにより補正を行なった。またType-2供試体からはつり出した鉄筋のそれぞれ基材部と補修材部から得られた腐食面積率をFig. 5.7に示す。

配合N30と打継ぎを行なった供試体は、塩分が当初から存在するN30側（基材側）の鉄筋の腐食減量が大きいという結果になった。また供試体N30-SL、N30-SHおよびN30は、塩分を混入した基材部の鉄筋の腐食減量がほぼ一致し、補修材部のコンクリート配合の違いが基材部の鉄筋の腐食に与える影響は顕著ではなかった。

一方、作製時の供試体中の塩分濃度が均一である供試体NNと供試体N30は、底面側の鉄筋の方が腐食減量が多いという結果になった。ここで、供試体N30-NNと供試体NNに対して行なった材令160日の時点での塩分量分析の結果をFig. 5.8に示す。どちらの供試体も鉄筋位置における塩分量は、供試体の補修材側（底面側）の方が少なかったにもかかわらず、供試体NNにおいて底面側の方が鉄筋の腐食量が大きくなったのは、打設面側から散布した塩水が供試体下部に滞留し、この部分が常に湿潤状態に置かれることによって腐食傾向が強くなり、自然電位が卑となったためであると考えられるが、鉄筋の自然電位に関しては、次項にて考察を行う。

腐食面積率に関しても、供試体N30-NNを除いて、腐食減量と同様の傾向が見られ、打継目を有する供試体は基材側の方が鉄筋の腐食面積率が大きく、一体打設を行なったものに関しては底面側の鉄筋の方が大きな腐食面積率となった。

しかし、供試体N30-NNに関しては、補修材部の鉄筋の腐食減量が、他の打継ぎを行なった供試体と比べて大きいのに加え、鉄筋の腐食面積率も基材部よりも補修材部の方が大きかった。供試体の補修材側のコンクリートには、打設時には塩分が含まれていないため、この腐食は散布された外来塩分によるものであると考えられる。上記のように、外来塩分による鉄筋の腐食は、供試体の底面側でより進行しやすい環境にあると考えられ、第4章4.2節でも示したよ

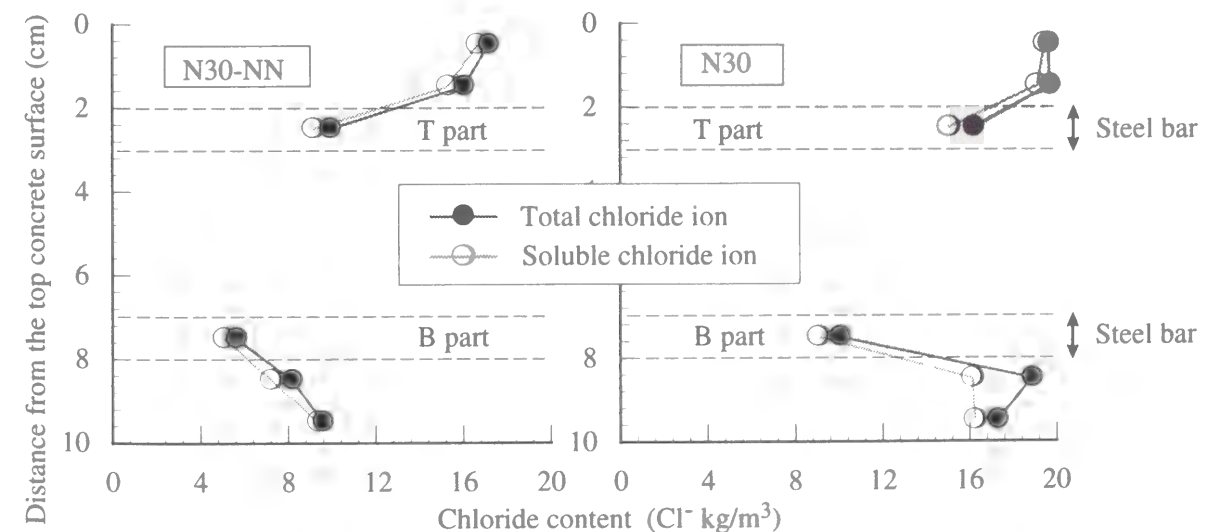


Fig. 5.8 Profile of chloride ion content

うに、普通コンクリートの塩分浸透に対する抵抗性が同一水セメント比の高流動コンクリートより劣るため、補修材部で再劣化が生じ、補修材側の鉄筋の腐食量が大きくなったものと考えられるが、次項にても考察を行う。

また、低水セメント比の高流動コンクリートSHを補修材として用いた場合には、補修材側、すなわち高流動コンクリート側で腐食減量が得られた。しかし、この部分では腐食は目視では観察されず、腐食面積は0%であった。周知のとおり、腐食実験の結果は非常にばらつくものであり¹⁴⁾、またこの部分の腐食減量は小さいため、実際には腐食は生じていないと見なすのが妥当であると考えられる。

5.3.2 マクロセル腐食の検討（水平打継ぎ供試体）

Type-2供試体におけるマクロセル腐食電流量の経時変化をFig. 5.9, Fig. 5.10に示す。N30を

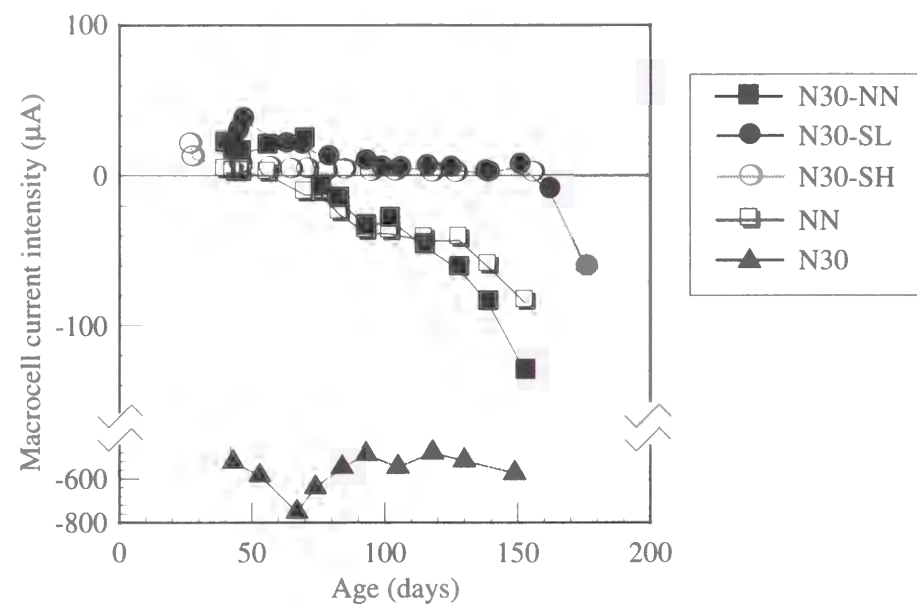


Fig. 5.9 Macrocell current intensity

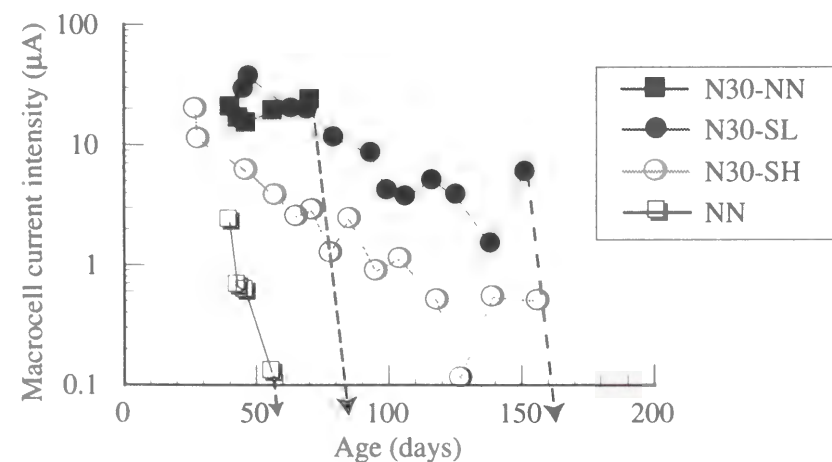


Fig. 5.10 Macrocell current intensity (positive current shown in Fig. 5.9)

除き、材令初期においてはいずれの供試体においても電流値は正の値を示しており、一体打設を行なった供試体NNも含めて補修材側（B part）をカソード、基材側（T part）をアノードとしてマクロセル腐食反応が生じていることが推定される。しかし、補修材側に普通コンクリートを用いた供試体N30-NNは、材令40～80日で電流の向きが逆転し、それまでマクロセル腐食のカソードとして作用していた補修材側がアノードとして作用し始めた。しかもその電流量はそれ以前のものと比較して大きい。

供試体N30-NNの自然電位と重畳二重矩形波法による見掛けの分極抵抗から求めた腐食速度指標をFig. 5.11, Fig. 5.12にそれぞれ示すが、ここではよく用いられるASTM C 876による腐食判定基準を用いた（第4章の式（4.1）参照）¹⁵⁾。また、分極抵抗と腐食電流密度の関係は式（4.2）の通りになるので、分極抵抗 R （ $k\Omega$ ）と鉄筋の表面積 A （ cm^2 ）の積の逆数 $(R \times A)^{-1}$ を腐食速度指標と定義した¹⁶⁾。

ただし重畳二重矩形波法においては、対極を供試体のかぶり面全体を覆うものとしたが、この場合には分極により試料極と対極の間に流れる電流は、大部分がかぶり側の鉄筋表面から流入、流出する¹⁷⁾。しかし、その分布を求めることは本研究の目的ではないため、各鉄筋のかぶり裏面も含む全鉄筋表面から均等に流入、流出するものと考え、鉄筋の表面積 A は鉄筋の全表面積、すなわちType-2供試体で $A_s \div 75cm^2$ とした。

補修材側の自然電位は材令60日までは不確定領域と非腐食領域を推移しているが、それ以降は順次卑変し、基材部よりも卑な値になる。同様に補修材部の腐食速度指標も、材令80日付近までは基材部よりも小さな値を示すが、それ以降は大きくなる鉄筋もあり、腐食減量の結果と併せて考えると、材令60日付近で補修材部にて腐食が開始し、それ以降はむしろ補修材側の鉄筋の方が腐食が激しく進展したと考えられる。これは既に述べたように、基材部よりも供試体の底面側にある補修材側の方が鉄筋腐食の生じやすい環境にあるためであると考えられる。ま

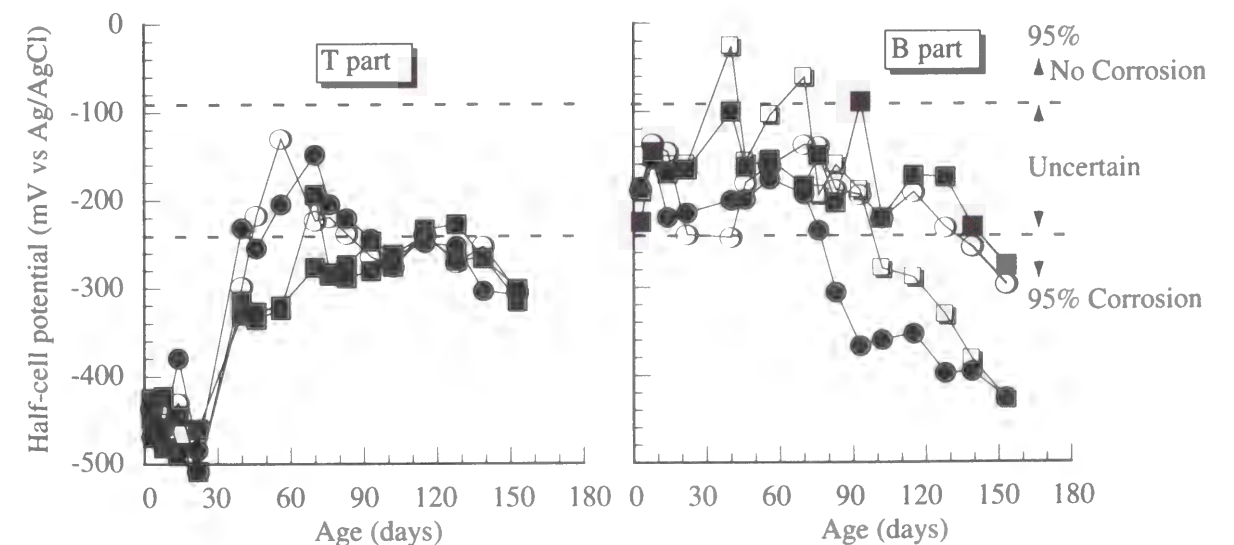


Fig. 5.11 Half-cell potential of steel bar (N30-NN: Type-2)

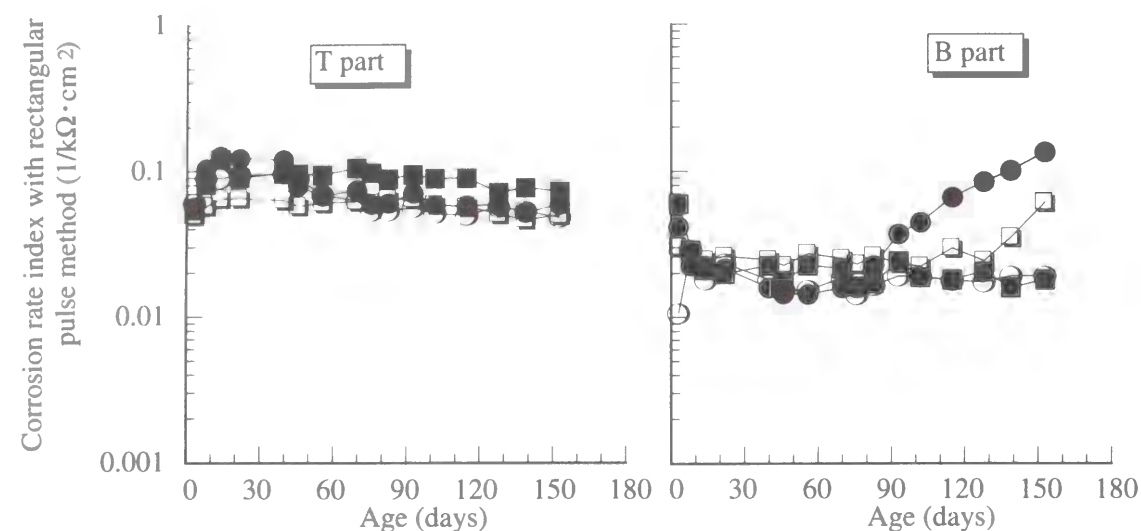


Fig. 5.12 Corrosion rate indexes of steel bar with rectangular pulse method (N30-NN : Type-2)

た、ここには示していないが、供試体NNでも材令60日付近で供試体N30-NNと同様の傾向が見られ、自然電位、分極抵抗の急変が観測された。さらに高流動コンクリートSLを用いた供試体N30-SLの場合には材令150日付近で同様の現象が生じた。

配合SLは普通強度の高流動コンクリートで、圧縮強度は配合NNとほぼ同一であるが、第4章において石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートは同一水セメント比の普通コンクリートと比較して若干遮塩性に優れているという結果が得られており、ここでも補修材側に配合SLを用いた場合の方が配合NNを用いた場合よりも外来塩分の鉄筋位置への到達が遅くなったものと考えられる。

さらに低水セメント比の高流動コンクリート配合SHを補修材として用いた場合には、本研究の範囲内では補修材部の自然電位、腐食速度指標が腐食傾向を示すことはなく、配合SHは遮塩性に優れているといえる。

ここで測定されたマクロセル腐食電流がすべてマクロセル腐食反応に起因し、鉄がすべて二価のイオンになると仮定した場合、マクロセル腐食電流量を I_{corr} とすると、第4章の式(4.2)より、マクロセル腐食に起因する腐食減量が得られるので、腐食減量測定時、すなわち材令160日の時点でのマクロセル腐食による腐食量を求め、Fig. 5.13に示す。

マクロセル腐食電流が非常に大きかった供試体N30は、マクロセル腐食による供試体底面側の鉄筋の腐食量が、他のものと比較して非常に大きいと推定される。また補修材側（底面側）のコンクリートに同一の配合を用いた供試体N30-NNと供試体NNを比較すると、基材側（打設面側）のコンクリートの打設時の塩分濃度が異なるにもかかわらず、補修材側の鉄筋のマクロセル腐食による腐食量はほぼ同一となった。したがってこの場合、マクロセル腐食電流は基材側から補修材側に流れているため、基材側がカソード、補修材側がアノードとして作用していることになるが、補修材側の再劣化によるマクロセル腐食量はカソード側の当初の塩分量には

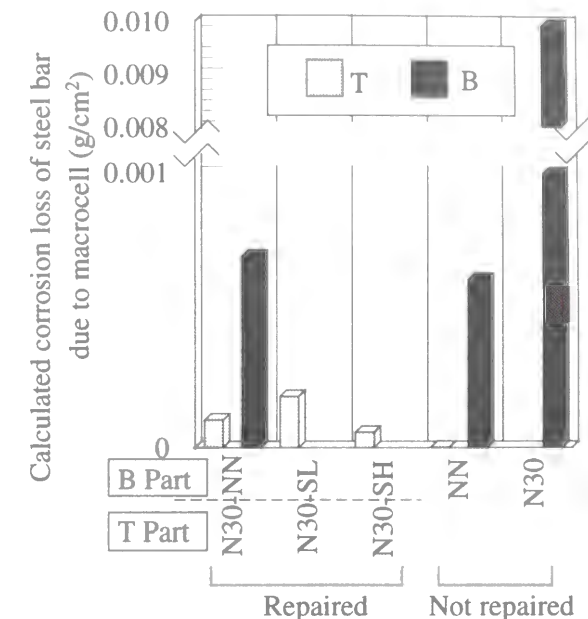


Fig. 5.13 Calculated macrocell corrosion loss of steel bar (Type-2)

依存しない。

また、打設時に塩分を基材側に混入した供試体N30-NN、N30-SL、N30-SHにおいて、基材側のマクロセル腐食量が全体の腐食量に占める割合はそれほど大きくない。一般に腐食反応速度はカソード反応によって消費される酸素の供給速度¹⁹⁾、あるいは電荷の移動性を制御するコンクリート抵抗によって律速されと考えられる。したがって、カソード部のコンクリートが低水セメント比で組織が緻密な場合には、酸素透過性が低下、あるいはコンクリート抵抗が増大するために防食上有利であると考えられ、特にマクロセル腐食の場合にはアノードとカソード間の距離が大きいため、コンクリート抵抗の影響が大きいものと思われる。本研究においてもType-2供試体の場合には、N30-SHにおけるマクロセル電流量は他と比較して若干小さく、緻密なコンクリートを用いることはマクロセル腐食の抑制には効果があるようである。しかし実際にはアノード部（基材側）でミクロセル腐食が生じており、ミクロセル腐食に起因するものを含めたアノード部における全体の腐食量は、他の配合と同様であった（Fig. 5.6, Fig. 5.7）。

5.3.3 分極抵抗を用いた腐食の推定（鉛直打継ぎ供試体）

Type-1供試体から得られた、自然電位、重畳二重矩形波法による見掛けの分極抵抗から求めた腐食速度指標の経時変化と、交流インピーダンス法による分極抵抗から求めた材令160日の時点での腐食速度指標の供試体内での分布をFig. 5.14～Fig. 5.23にそれぞれ示す。また、Fig. 5.24にType-1供試体の材令160日の時点での交流インピーダンス法と重畳二重矩形波法による腐食速度指標の比較を示す。なお図中の白抜き記号は打継目を有せず一体打設を行なったものの、黒塗りの記号は打継目を有するものの結果である。

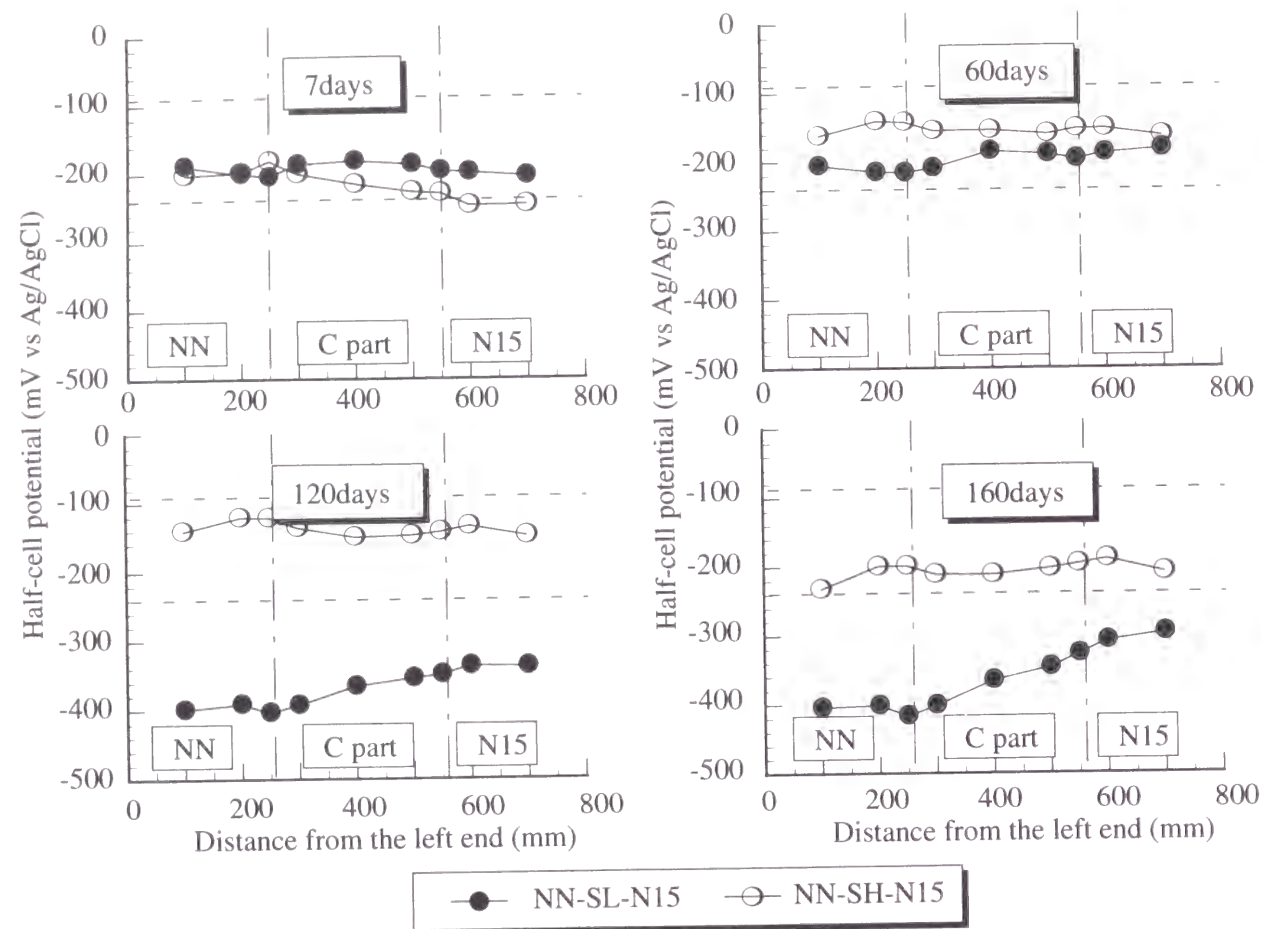


Fig. 5.14 Half-cell potential of steel bar (Type-1)

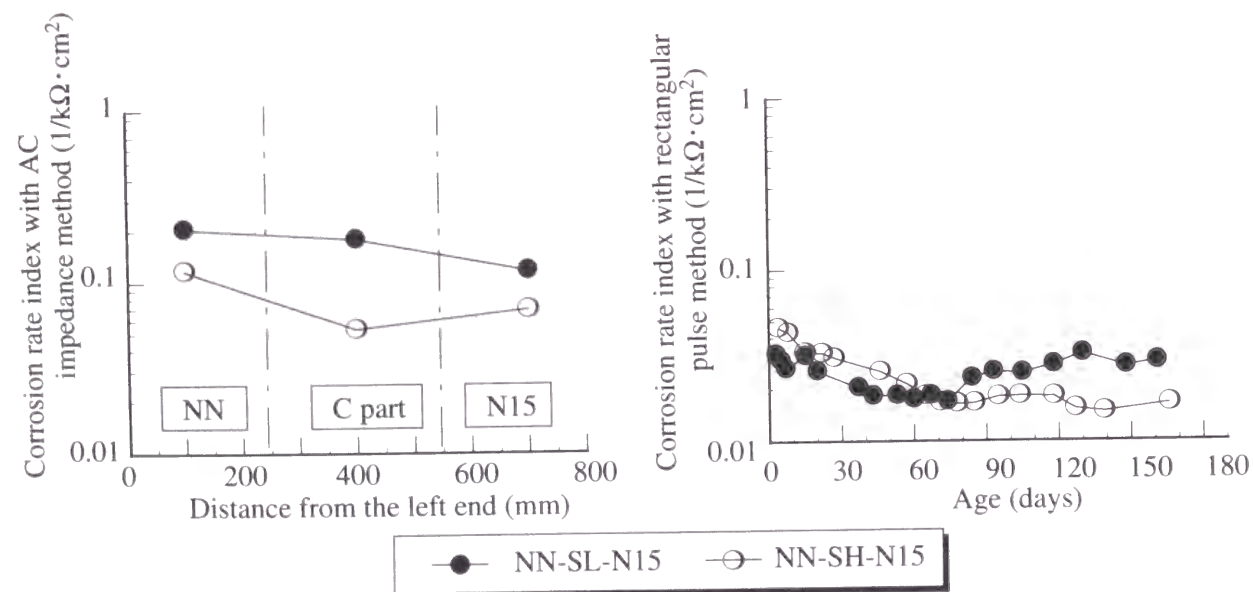


Fig. 5.15 Corrosion rate index (Type-1)

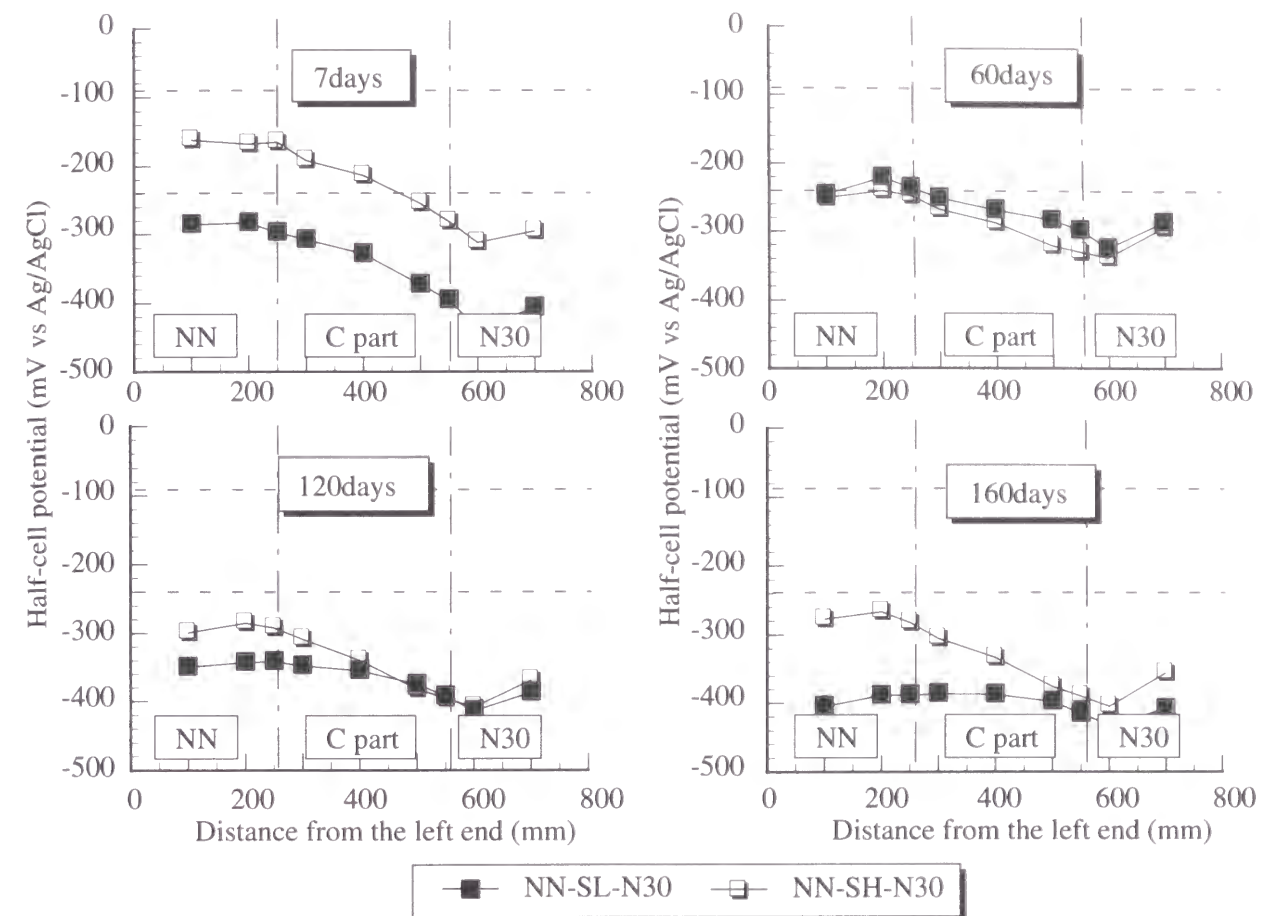


Fig. 5.16 Half-cell potential of steel bar (Type-1)

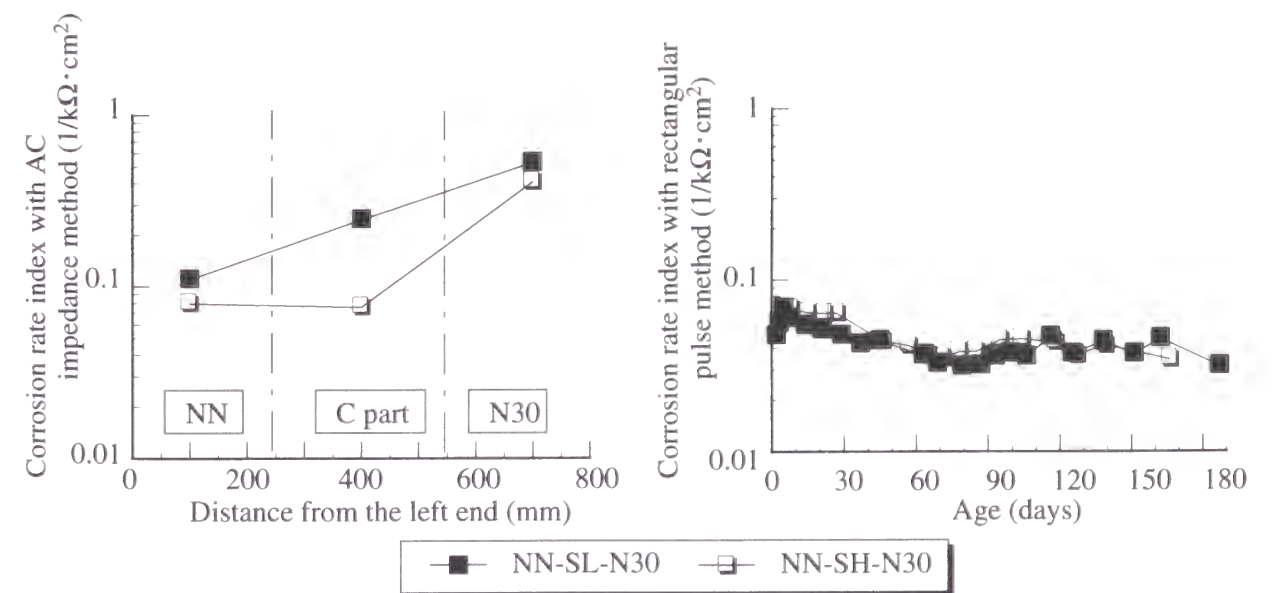


Fig. 5.17 Corrosion rate index (Type-1)

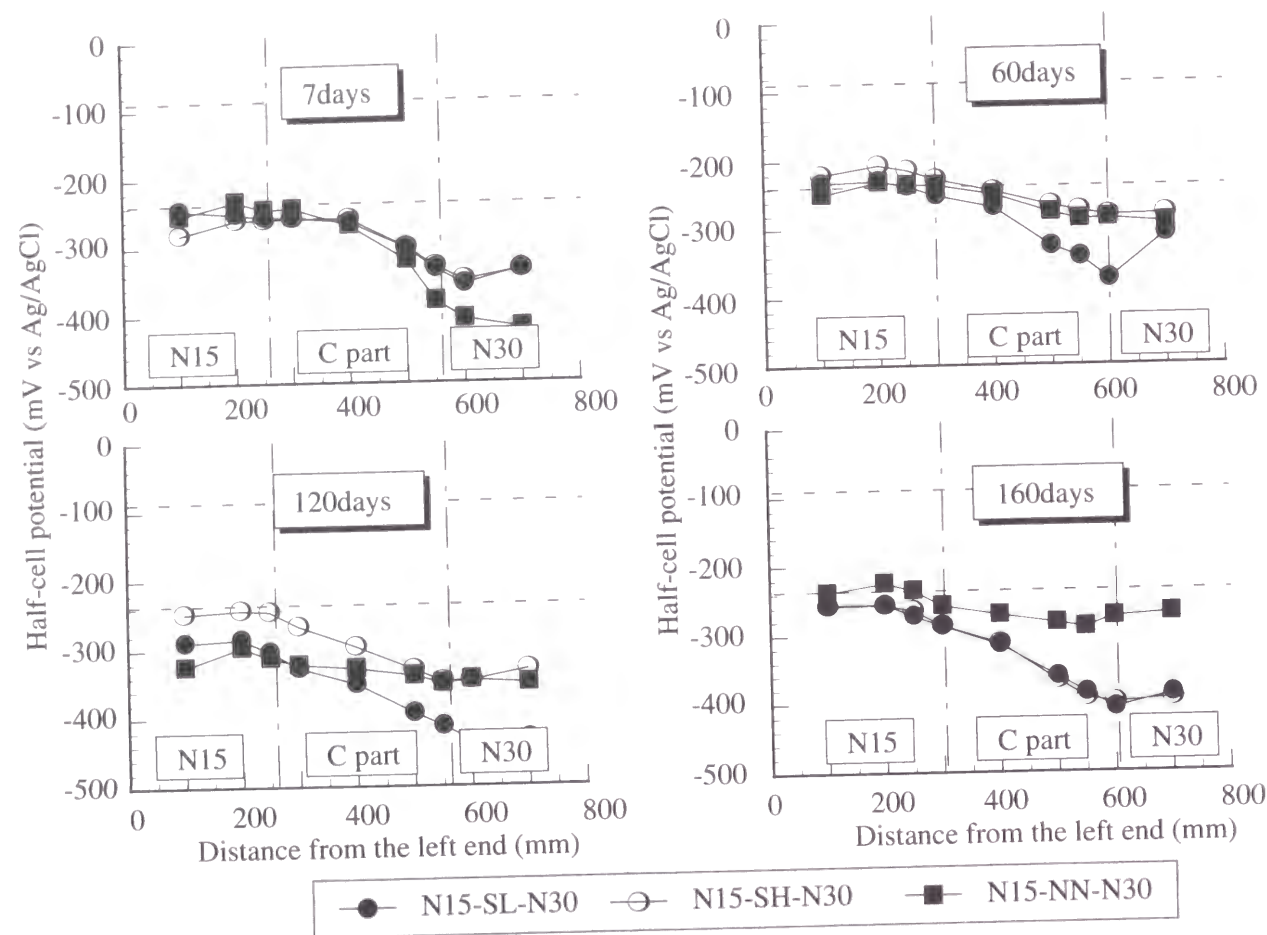


Fig. 5.18 Half-cell potential of steel bar (Type-1)

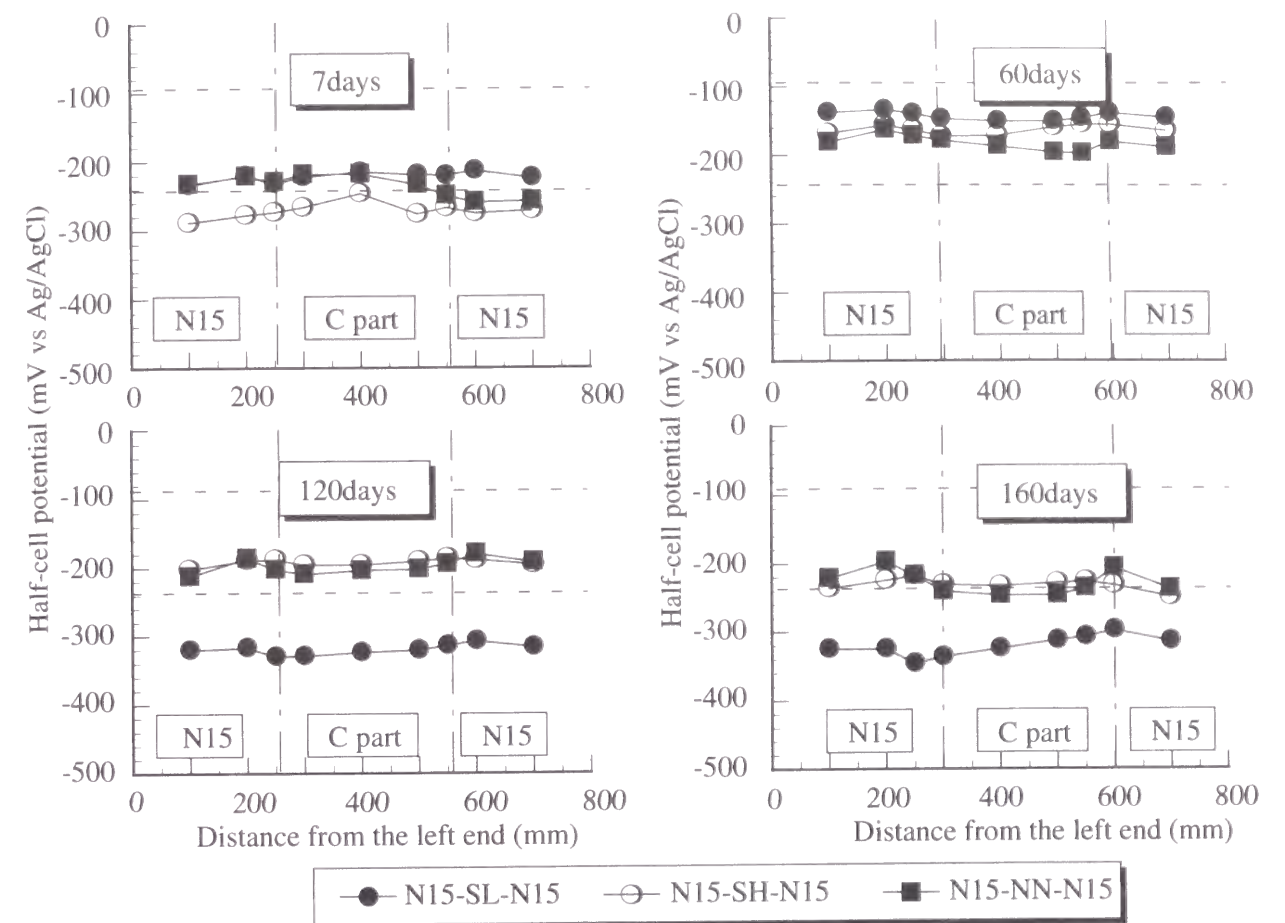


Fig. 5.20 Half-cell potential of steel bar (Type-1)

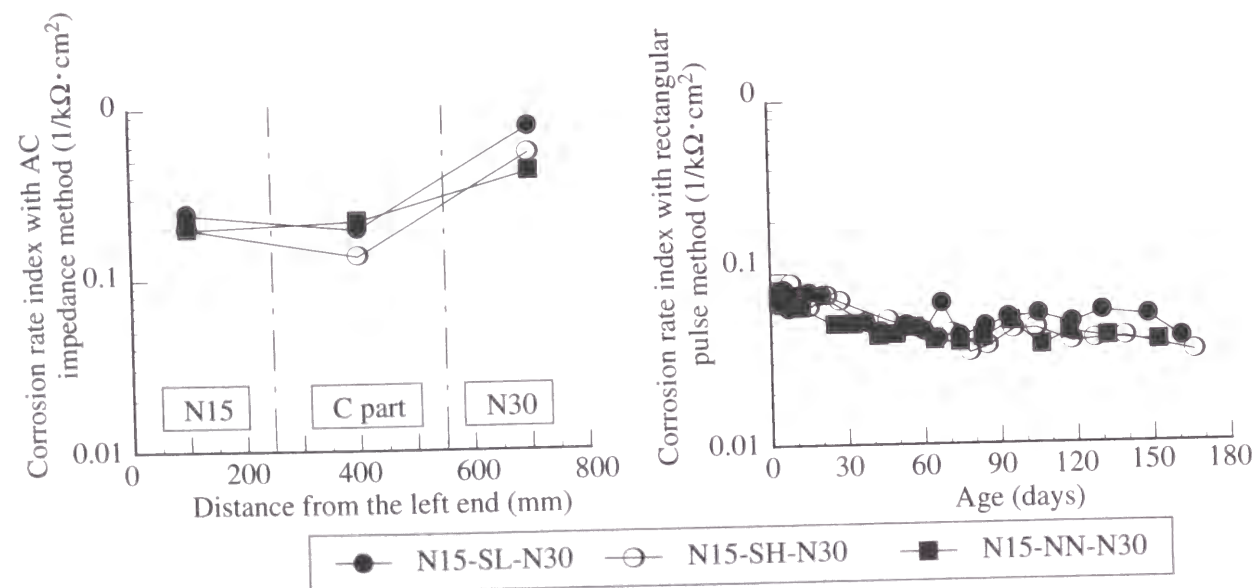


Fig. 5.19 Corrosion rate index (Type-1)

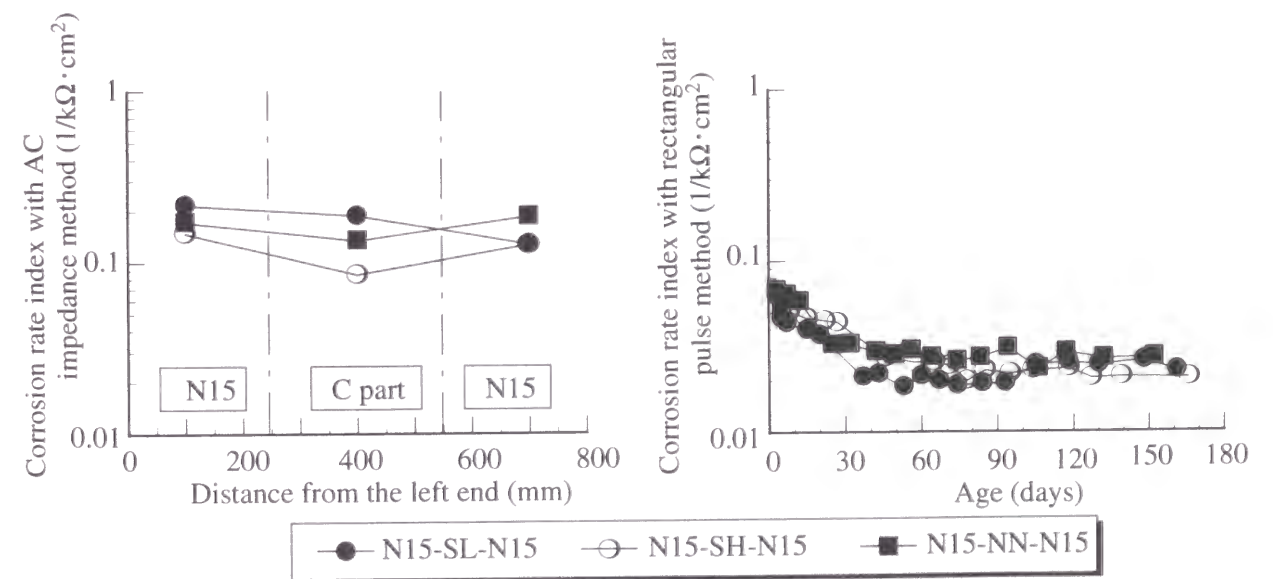


Fig. 5.21 Corrosion rate index (Type-1)

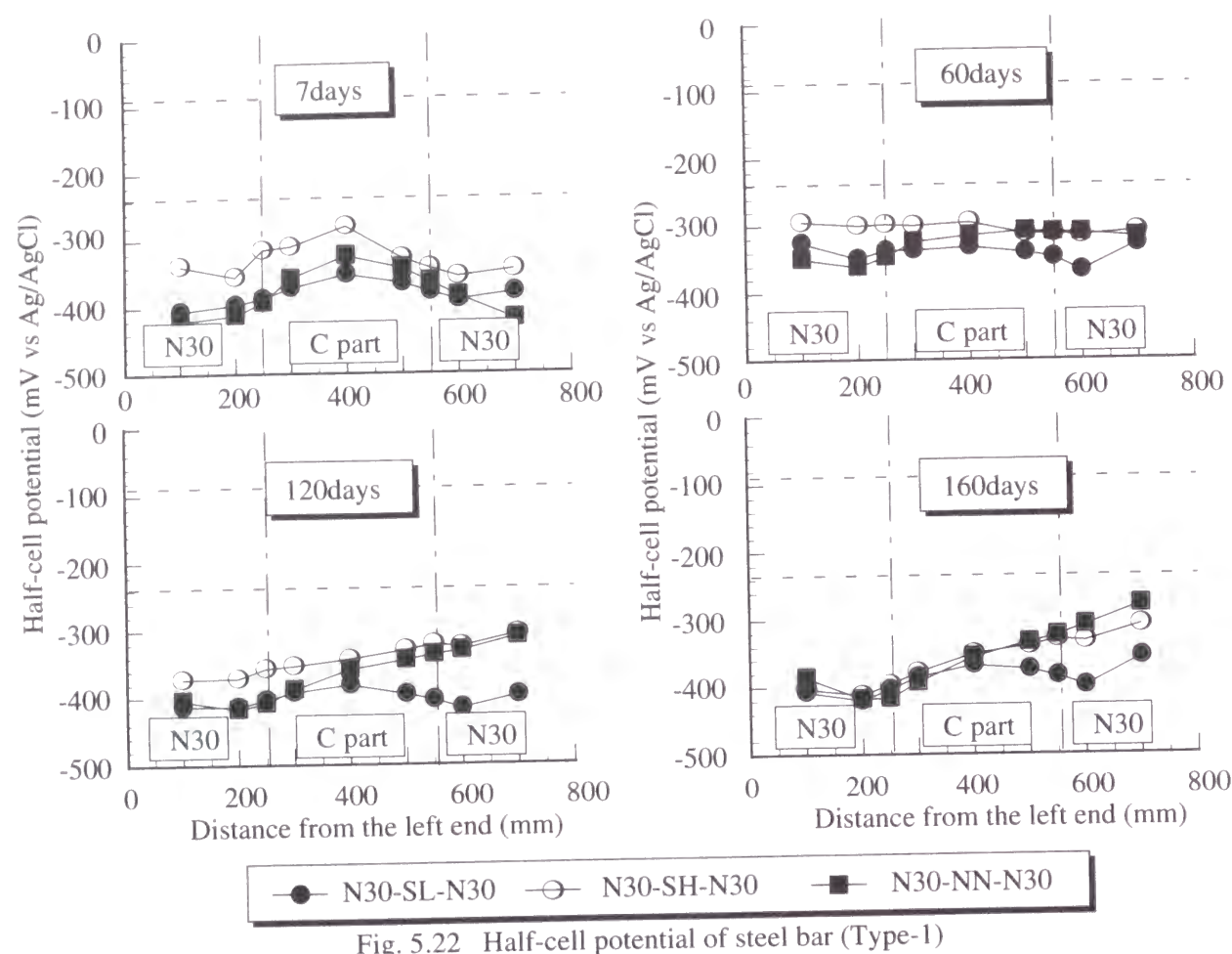


Fig. 5.22 Half-cell potential of steel bar (Type-1)

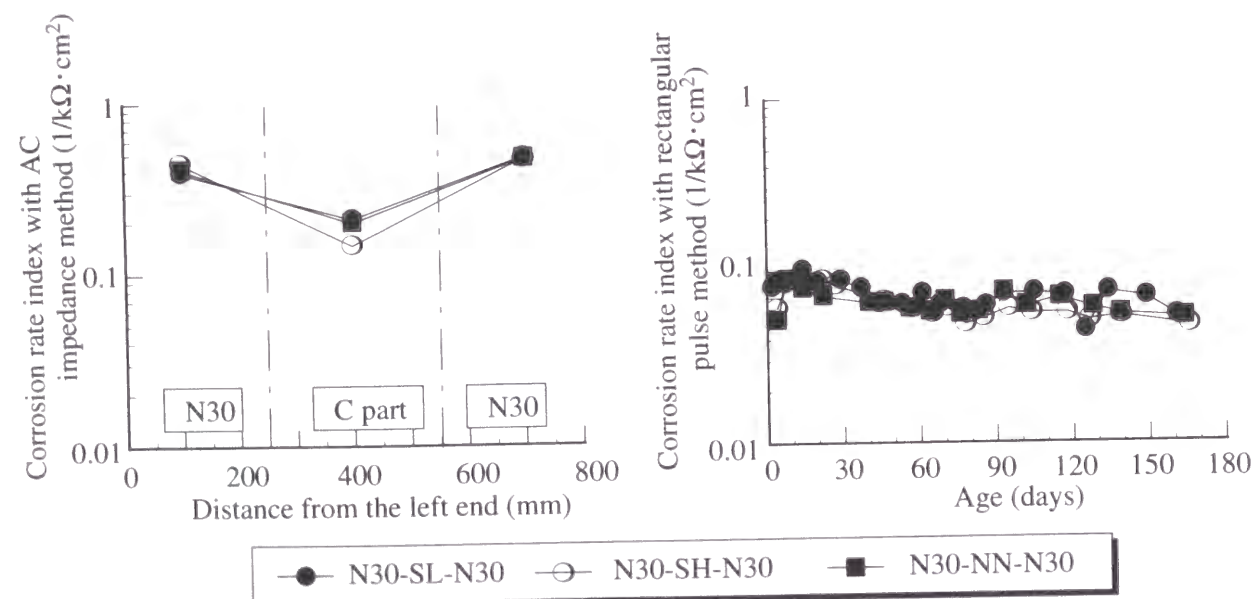


Fig. 5.23 Corrosion rate index (Type-1)

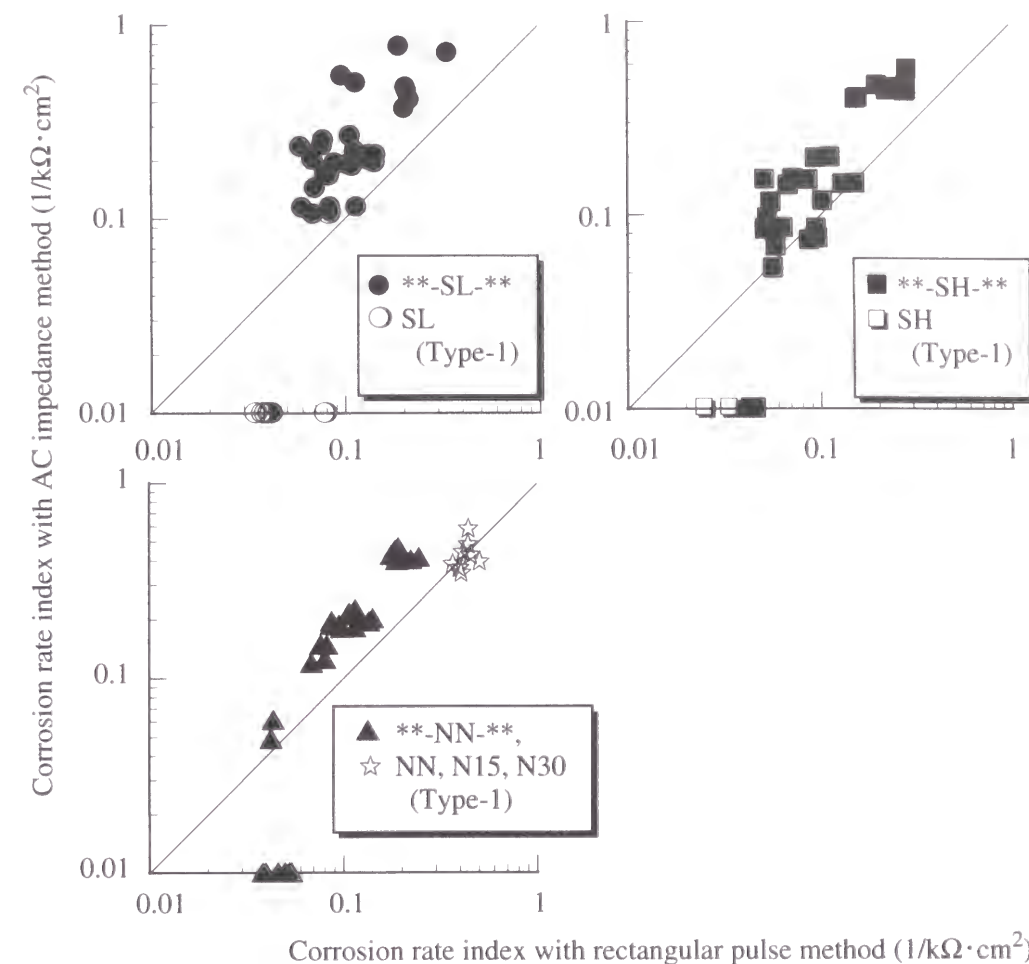


Fig. 5.24 Relationship between corrosion rate indexes with rectangular pulse method and with AC impedance method (Type-1)

ここで重畳二重矩形波法を用いた場合には、鉄筋の表面積はType-1供試体で $A_s \div 198 \text{ cm}^2$ とし、腐食速度指標を求めた。また交流インピーダンス法においては二重対極を用いており、対極と鉄筋間の分極電流はそれほど拡散しないと考えられるため、分極電流の流入するのはFig. 5.3に示す中央の対極下の鉄筋のかぶり側片面の表面積 ($A_s = 6.2 \text{ cm}^2$) とした²⁰⁾。

特に、補修材として高強度の高流動コンクリートSHを用いた場合、基材部の塩分量にかかわらず、補修材部分の自然電位は貴の傾向が大きく、交流法を用いて求めた補修材部分の腐食速度指標は小さいという結果となった。この場合、塩分の含まれる基材部分の自然電位は卑で、腐食速度指標も大きいため、補修材部分をカソード、基材部分をアノードとするマクロセル腐食が生じている可能性があるが、Type-1供試体のマクロセル腐食に関する検討は、本章5.3.5項にて行なう。

交流インピーダンス軌跡の例をFig. 5.25に示すが、分極抵抗が非常に大きい場合、本実験の周波数範囲では軌跡が明瞭な半円状にならず曲線状となり、分極抵抗を求めるのが困難で、値

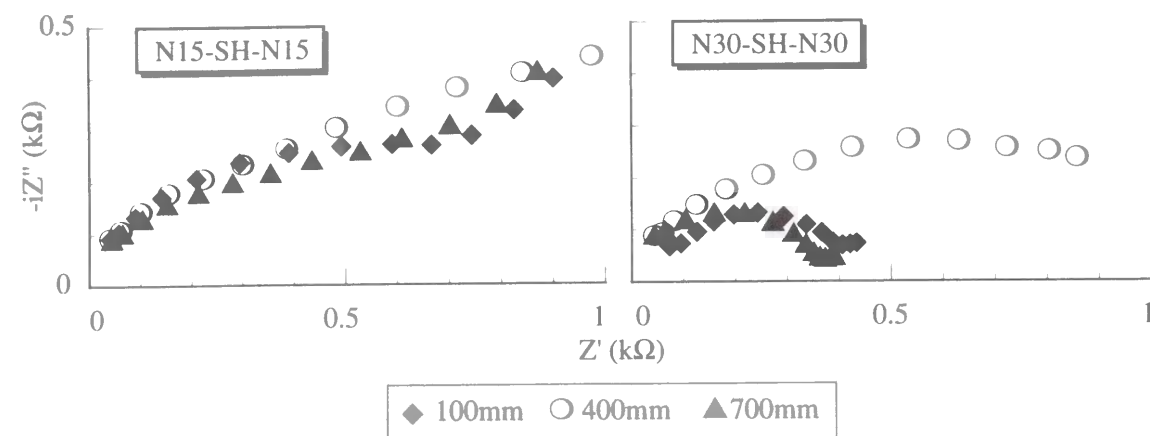


Fig. 5.25 Examples of Cole-cole plot

の精度が低いと考えられるため、腐食速度指標が非常に小さく $0.01 \text{ (1/k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 以下となる場合には、すべて $0.01 \text{ (1/k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ とした。腐食速度指標が非常に小さい場合には腐食がほとんど生じていないと考えられるため、このように考えても支障はないと考えられる。

Fig. 5.24に示したように、2つの手法から求めた腐食速度指標は、ある程度値が大きな範囲ではよい対応をしているが、打継目を有するもので交流法による腐食速度指標が $0.01 \text{ (1/k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 以上のものにおいて、Type-1供試体の交流法による腐食速度指標は重畳二重矩形波法によるものの1.77～2.26倍となった。これは両手法において使用した周波数が異なることに加え、鉄筋の表面積の評価方法が異なり、交流インピーダンス法では二重対極を用いて分極対象領域を限定しているのに対し、重畳二重矩形波法では鉄筋全長を分極させていることも原因として考えられる。

たとえば、一本の鉄筋中にマクロセル腐食回路が形成されている場合、二重対極を用いて分極電流の流入範囲を限定すれば、Fig. 5.25のN30-SH-N30の例に示すように、マクロセル腐食が生じているアノード部とカソード部の分極抵抗を別個に測定することが可能であるが、対極からの分極電流の流入範囲が特定できない場合には、分極抵抗は腐食が生じているアノード部とそうでないカソード部の平均として評価せざるを得ないため、腐食速度指標はアノード部単独のものよりも小さくなる。したがって異種コンクリートを打ち継がずに一体打設したType-1供試体NN, N15, N30に関しては供試体中の塩分濃度が同一であるために、マクロセル腐食が生じず、明確なアノード領域とカソード領域が分離されることがないために、両手法から得た腐食速度指標の値がほぼ等しくなったものと考えられる。

ここで式(4.2)より、重畳二重矩形波法により測定したType-1供試体の見掛けの分極抵抗から求めた腐食速度指標を時間積分した上で $M/2F_a$ を乗じた値と、鉄筋の単位面積あたりの腐食減量の関係をFig. 5.26に示す。

異種コンクリートを打ち継いだ供試体と、打継目の有無にかかわらず単一配合のコンクリートで作製した供試体では傾向が異なる。図中で傾きとして与えられる両者の間の比例定数K

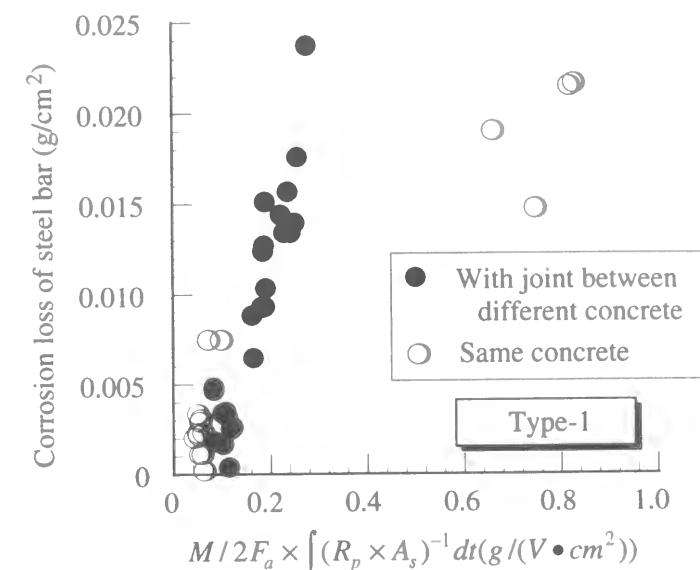


Fig. 5.26 Relationship between corrosion loss indexes with rectangular pulse method and corrosion losses of steel bar (Type-1)

は、異種コンクリートを打ち継いだ供試体の方が大きく $K=0.0566 \text{ (V)}$ 、単一配合の場合には $K=0.0253 \text{ (V)}$ となった。従来の研究では $K=0.017 \sim 0.050 \text{ (V)}$ とされており²⁾、単一の配合、塩分濃度のコンクリートで作製した供試体の場合には、これに一致する結果となったが、異種コンクリート（塩分濃度差がある場合も含む）を打ち継ぎ、塩分濃度が供試体内で異なるためにマクロセル腐食が生じていると考えられる場合には従来の研究結果のものより若干大きな値となった。

これは先にも述べたように、本章において重畳二重矩形波法を用いて分極抵抗を測定した場合には、鉄筋全体の見掛けの分極抵抗しか得ることができないため、腐食部と非腐食部が混在する場合には、得られた分極抵抗は、値が小さな腐食部のものと、値が大きな非腐食部の平均値として得られるためであると考えられる。さらに分極抵抗の値は活性な腐食状態にある場合と不動態の状態では値が異なり、不動態の存在下では大きくなるとの報告もあるため²¹⁾、両者の間にこのような差が生じたとも考えられる。

そこでFig. 5.24から材令160日の時点での重畳二重矩形波法と二重対極を用いた交流インピー

Table 5.6 Ratios of corrosion rate indexes from two types of polarization method (Type-1)

Specimen	Ratio
SL	2.26
SH	1.77
NN	1.89
NN, N15, N30	1.00

ダンス法からそれぞれ得られた腐食速度指標の比を求め（Table 5.6），Fig. 5.26の重疊二重矩形波法の結果から求めた腐食速度指標の時間積分値に乗ずることによって補正し，腐食減量との関係をFig. 5.27に示す。

その結果，コンクリートの打継ぎの有無の影響は小さくなり，修正されたK値は，Type-1供試体全体で $K=0.0278$ （V）となった。測定対象面積がより明確な二重対極を用いた分極抵抗の結果を加味することにより，重疊二重矩形波法により求めた見掛けの分極抵抗が，真の分極抵抗に近い値に修正されたため，分極抵抗と腐食減量とのよりよい相関が得られ，より正確な腐食の進行状況の非破壊的な検査が可能になったと考えられる。

しかし，二重対極を用いた交流インピーダンス法は，正確な分極抵抗が求められるものの測定時間が長くなり，実構造物の維持管理を行なう上では，やや実用性に欠けるといえる。したがって通常は簡易な重疊二重周波数法で測定を行ない，ある時点でより厳密な二重対極を用いた交流インピーダンス法による測定結果により補正を加えることによって，比較的現実的な腐食量を測定することが可能になると考えられる。

5.3.4 分極抵抗を用いた腐食の推定（水平打継ぎ供試体）

Type-1供試体の場合には，鉄筋のカソード部とアノード部が同一の鉄筋上に存在し，両者が結合されたままの状態に分極抵抗の測定を行なったのに対し，Type-2供試体の場合には，基材部と補修材部とが結合されていない状態で自然電位，分極抵抗の測定を行なった。

ここで，Table 5.7に重疊二重矩形波法を用いたType-2供試体の鉄筋の腐食速度指標の測定例を，補修材部と基材部の鉄筋にそれぞれ接続されたコードを腐食促進中と同様に結合したまま測定した見掛けの分極抵抗から得たものと，コードの結合を解き20分が経過した後に，それぞ

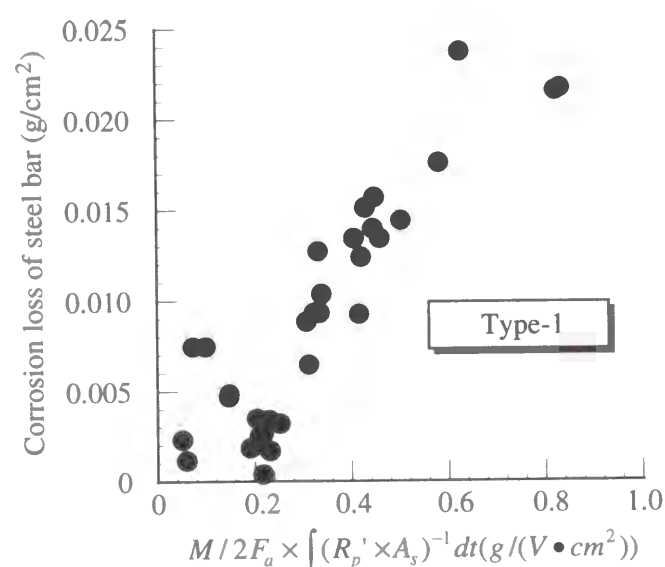


Fig. 5.27 Relationship between "modified" corrosion loss indexes with rectangular pulse method and corrosion loss of steel bar

Table 5.7 Examples of corrosion rate indexes of N30-SL measured by rectangular pulse method with two manners (1) electric cord of each steel bar is connected together (2) electric cord is not connected and separated ($1/k\Omega \cdot \text{cm}^2$)

	connected	separated
T part	0.476	0.072
B part	0.101	0.034

れ個別に測定した見掛けの分極抵抗から得たものの比較として示す。

この表に示すように，算出された腐食速度指標は，基材部と補修材部が電氣的に結合されているか否かによって異なる値を示した。これは基材部と結合材部が接続されている場合にはマクロセル腐食反応が生じ，この状態で測定された分極抵抗はマクロセル腐食反応とミクロセル腐食反応の両方の腐食反応に対応するのに対し，コードの接続が絶たれた場合にはミクロセル腐食反応しか生じておらず，分極抵抗はミクロセル腐食反応のみに対応するものであるために，両ケースの分極抵抗値に相違が生じたものと考えられる²²⁾。

本章ではコード間の接続を絶った直後に分極抵抗を測定している。実際には接続を絶った時点で分極抵抗値が瞬間的に変化するのではなく，ある程度時間をかけて徐々に定常状態に収束していく²³⁾ものと考えられるが，本章でType-2供試体から得た腐食速度指標は，ミクロセル腐食のみに対応していると見なすこととした。

逆の見方をすると，Type-1供試体の場合には，マクロセル腐食におけるアノード部とカソード部が同一鉄筋上に存在するため，Type-2供試体において鉄筋のコードを結線して測定を行った場合と同様に，その腐食速度指標はマクロセル腐食とミクロセル腐食の両方に対応しているといえる。

Type-2供試体のうち，打継ぎを有するものの自然電位と腐食速度指標をFig. 5.28，Fig. 5.29に示す。ここで，分極面積はType-1供試体と同様に考え，重疊二重矩形波法の場合には $A_s \approx 75\text{cm}^2$ ，交流インピーダンス法においては $A_s = 6.2\text{cm}^2$ とした。すでにFig. 5.12にも示したように，補修材の種類によっては，材令の経過とともに補修材側の自然電位が卑変し，腐食速度指標が大きくなるものもあるが，高強度の高流動コンクリートSHを補修材として用いたものは，材令が経過しても自然電位は貴に保たれ，腐食速度指標の増加もなかった。

また，交流インピーダンス法と重疊二重矩形波法のそれぞれから求めた腐食速度指標には相違が見られたため，Type-2供試体から得られた，両手法からそれぞれ求めた腐食速度指標の関係をFig. 5.30に示す。さらに，Type-2供試体で測定した分極抵抗値は，ミクロセル腐食のみに対応していると考え，Fig. 5.6に示した腐食減量からFig. 5.13に示したマクロセル腐食による腐食量を差し引いたミクロセル腐食量と，重疊二重矩形波法により測定したType-2供試体の見掛けの分極抵抗から求めた腐食速度指標の時間積分値との関係をFig. 5.31に，またFig. 5.30から

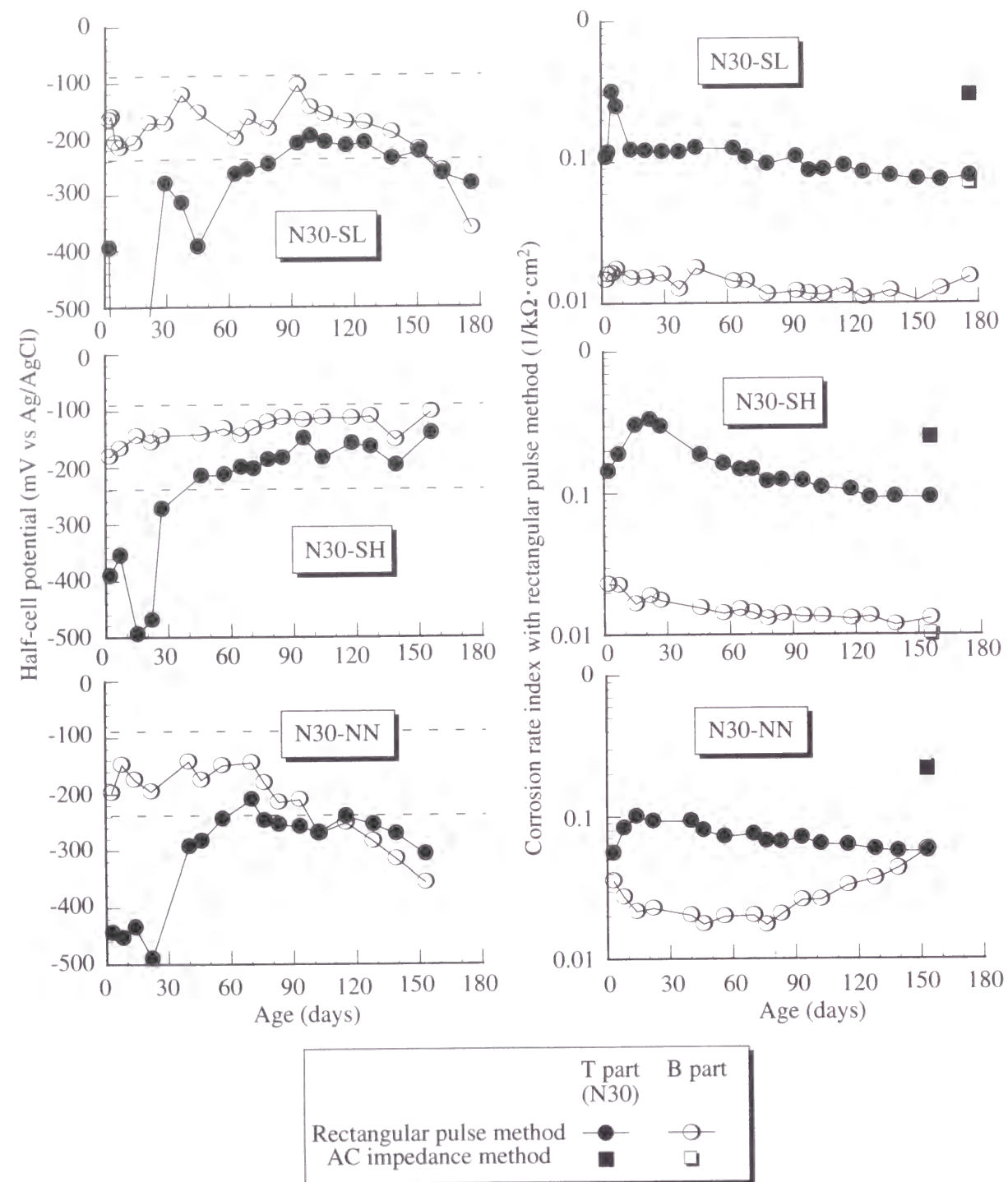


Fig. 5.28 Half-cell potential of steel bar (Type-2)

Fig. 5.29 Corrosion rate index (Type-2)

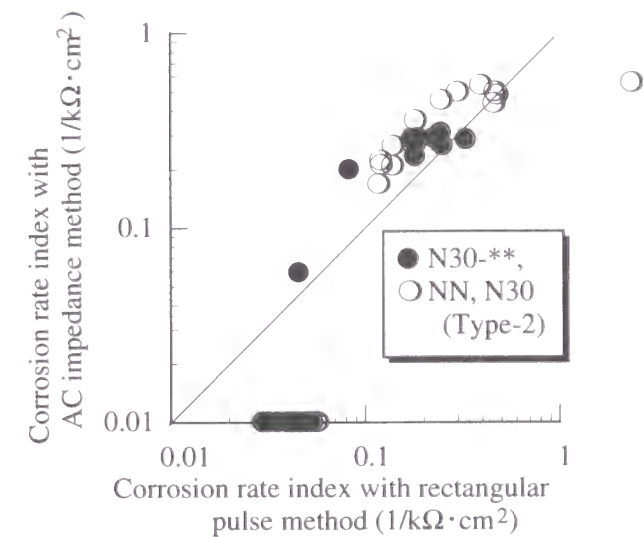


Fig. 5.30 Relationships between corrosion rate indexes with rectangular pulse method and with AC impedance method (Type-2)

Table 5.8 Ratios of corrosion rate indexes from two types of polarization method (Type-2)

Specimen	Ratio
N30-**	1.18
NN	1.70
N30	0.32

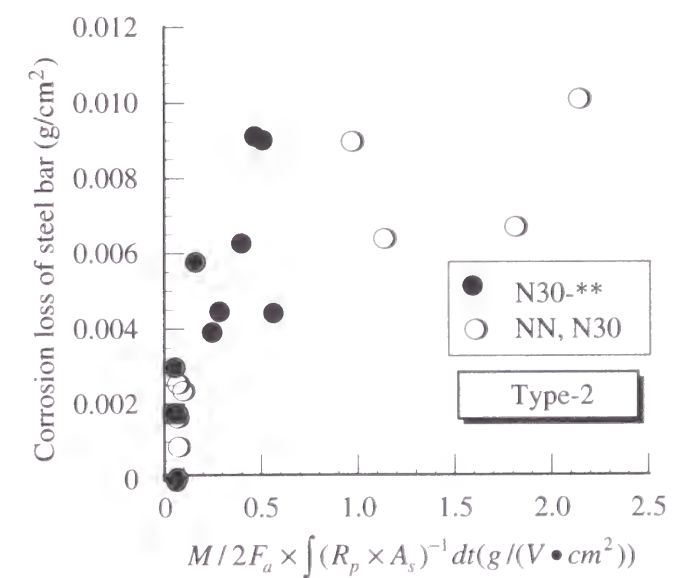


Fig. 5.31 Relationship between corrosion loss indexes with rectangular pulse method and corrosion loss of steel bar (Type-2)

Type-1供試体の場合と同様に、材令160日の時点での重畳二重矩形波法と二重対極を用いた交流インピーダンス法からそれぞれ得られた腐食速度指標の比を求め（Table 5.8）、Fig. 5.31の重畳二重矩形波法の結果から求めた腐食速度指標の時間積分値に乗ずることによって補正し、腐食減量との関係をFig. 5.32に示す。

その結果、K値はType-2供試体全体で $K=0.0151$ （V）となったが、Type-1供試体の場合と比較してK値自体は小さな値となり、そのばらつきも大きかった。ここでは、得られた分極抵抗はすべてマイクロセル腐食に対応するものと仮定して検討を行なったが、実際にはマクロセル腐食におけるアノードとカソードの電氣的接続を絶ってから、分極抵抗がマイクロセルに対応した値に収束するにはある程度時間がかかることが報告されているため²²⁾、腐食量と腐食速度指標の相関が若干低下したものと考えられる。さらに、ここでは同一の補修材を用いたものには同一の値を用いて腐食速度指標の補正を行なったが、実際にはこの補正係数は鉄筋の腐食状況によって変化する可能性があること、また同一の供試体であっても材令によっても変化する可能性があることが考えられる。また、コンクリートのフレッシュ時にブリーディングによって鉄筋下面に水膜が形成されるために、鉄筋の腐食は本来、鉄筋の下面側に生じやすいのに対し、Type-2供試体では基材側の分極抵抗は上面側から測定しているために、鉄筋下面から測定を行なう補修材側、あるいはType-1供試体とは測定条件が異なる。さらには前述のように分極電流の影響範囲はあいまいであるため、K値に関してはさらに詳細な検討が必要であると考えられる。

5.3.5 マクロセル腐食とマイクロセル腐食の関係

Fig. 5.33にType-2供試体のマクロセル腐食電流量から求めたマクロセル腐食量と、重畳二重

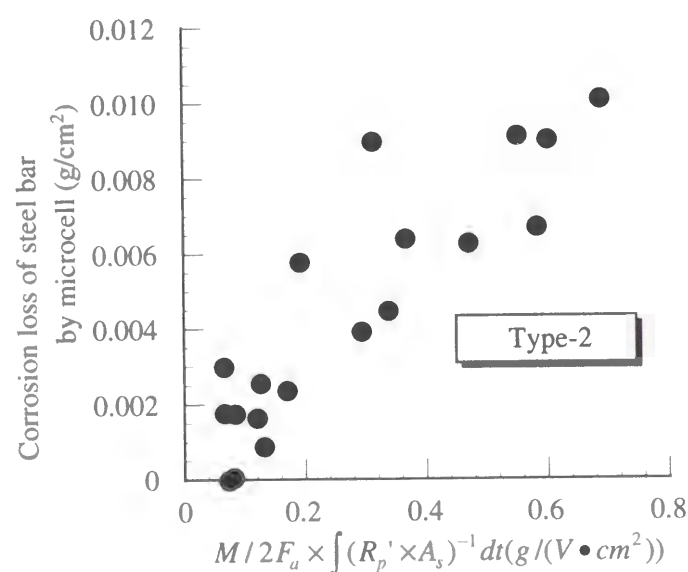


Fig. 5.32 Relationship between "modified" corrosion loss indexes with rectangular pulse method and corrosion loss of steel bar by microcell

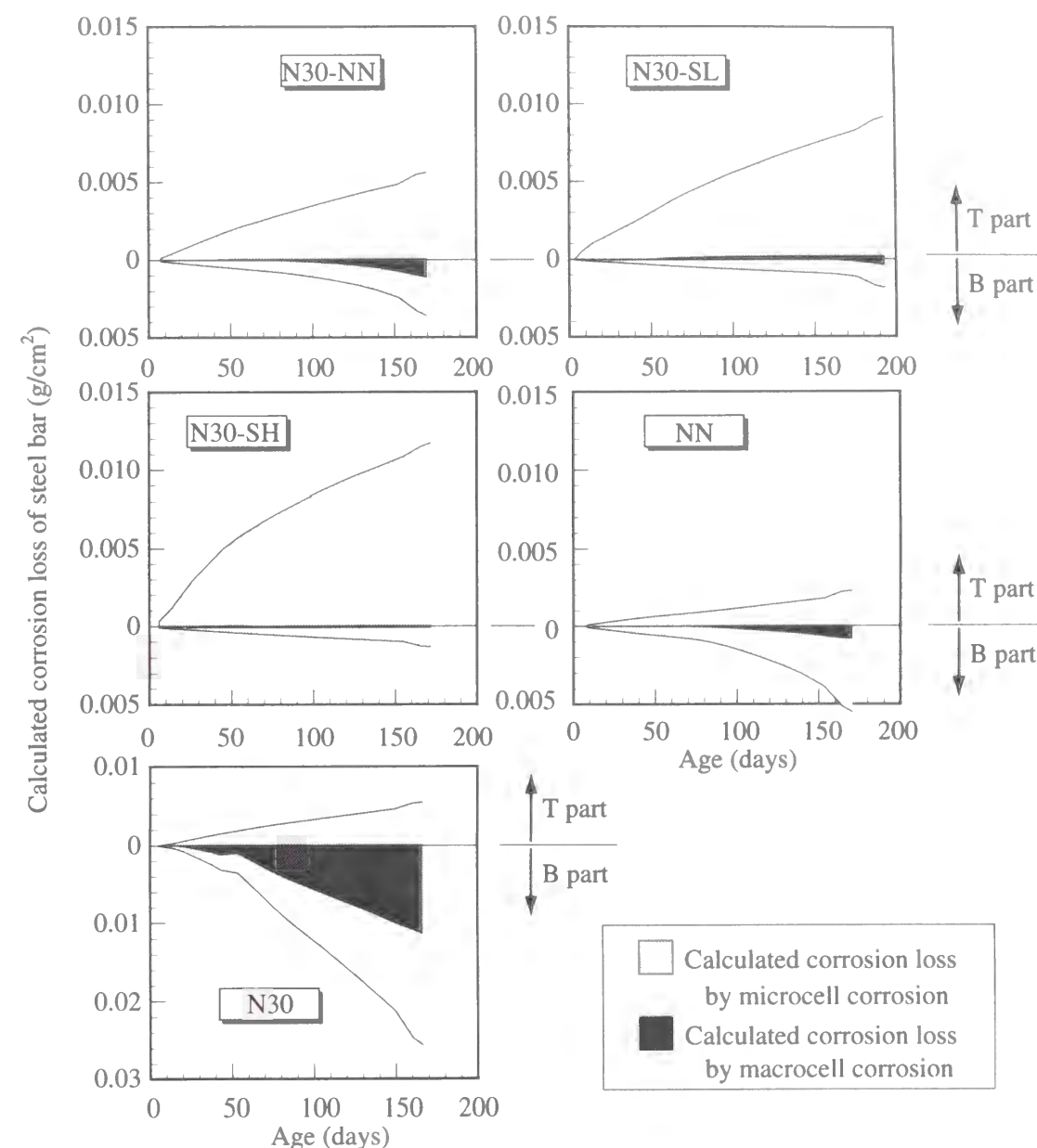


Fig. 5.33 Calculated development of macrocell and microcell corrosion loss of steel bar (Type-2)

矩形波法による見掛けの分極抵抗から求めたマイクロセル腐食量の材令の経過に伴う進行を示す。ここでは見掛けの分極抵抗値から腐食量を算出するのにTable 5.8の値およびK値として0.0151（V）を用いている。またここで求めた腐食量は計算値であるため、Fig. 5.6に示した腐食減量の実測値とは必ずしも一致しない。

基材側（打設面側）では腐食のほとんどがマイクロセル腐食に起因するものであるのに対し、補修材側（底面側）では、N30-SHを除いて、腐食量全体のうち比較的大きな割合をマクロセル腐食に起因するものが占めている。その割合は、打継目を有する供試体において補修材部の配合別でみると、 $NN > SL > SH = 0\%$ である。

また、ここでは鉄筋間を流れるマクロセル電流からマクロセル腐食量を求めたが、実際には

同一鉄筋内にアノード部とカソード部が存在するマクロセル腐食も生じているものと考えられるため、マクロセル腐食量はFig. 5.13あるいはFig. 5.33に示したものよりも大きな割合を占めるものと考えられる。

さらに、Fig. 5.9からも明らかなように、供試体N30-NN、N30-SLのマクロセル電流量は現在も増加傾向にあるため、現在のマクロセル腐食による腐食傾向の違いが、塩分の鉄筋への塩分の到達時期の差異によるものなのか、あるいはコンクリート抵抗、コンクリート中の酸素、OH⁻イオンの移動度の違いによるものなのかは明らかではなく、今後も調査、検討を継続する必要があると思われる。

しかし、補修材部の鉄筋より得られた結果から、高流動コンクリートを断面補修材として用いた場合には、マクロセル腐食の発生、あるいは塩害による再劣化に対して抵抗性が大きいことは確認できた。

Type-2供試体の検討結果から、マクロセルの形成が腐食に影響を与えていることが明らかになったため、Type-1供試体に関してもマクロセル腐食に関する検討を行なうこととする。

Type-1供試体のうち、左右どちらかの、あるいは両側の基材部に配合N30を用い、補修材として配合NNあるいはSLを用いたものについて考える。これらの供試体の腐食減量はFig. 5.4に既に示したが、それぞれ補修材部の腐食面積は0%、あるいはそれに近い値だったことから、補修材部分の腐食減量を0gと見なす。さらに、これらの供試体の配合N15の部分の腐食面積率は大きかったものの、供試体N15-NN-N15、N15-SL-N15あるいは供試体N15の腐食減量は、ここで取り上げる供試体全体の腐食減量と比較して十分小さいので、これを無視する。すると、これら供試体の腐食減量はすべて配合N30の部分から得られたことになるので、その腐食減量を供試体中の鉄筋の配合N30の部分の表面積あたりに換算してFig. 5.34に示す。

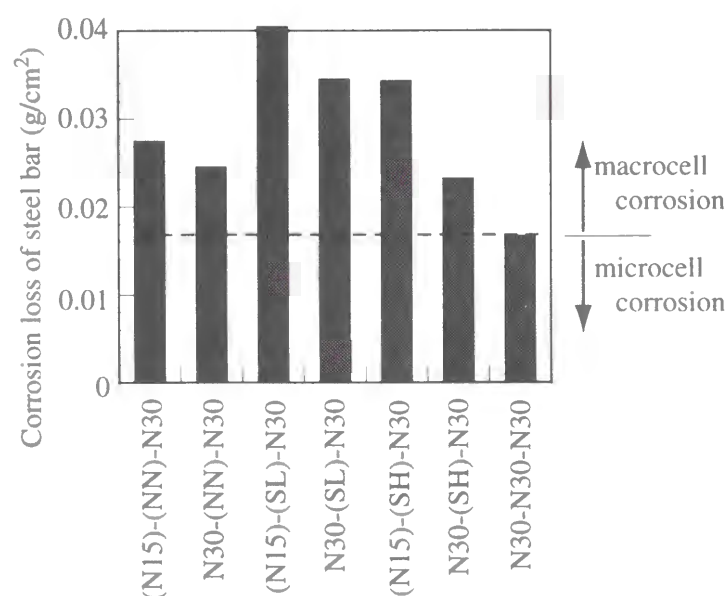


Fig. 5.34 Calculated macrocell corrosion loss of steel bar (Type-1)

異種コンクリートの打継ぎを行なっておらずマクロセル腐食が生じていないと考えられる供試体N30-N30-N30と比較すると、いずれの供試体も配合N30の部分の腐食減量は大きくなった。腐食減量のうち、供試体N30-N30-N30と同量分がミクロセル腐食によるものとする、それ以外の腐食減量はマクロセル腐食によるものと考えることができる。

ここで得られたマクロセル腐食量が、Type-2供試体から求めたものよりも大きくなったのは、供試体の形状が異なりマクロセル腐食におけるアノードとカソード間の距離が異なることに加え、Type-1供試体では供試体底面から鉄筋までの距離がいずれの鉄筋においても等しいため、Type-2供試体のような補修材部の再劣化によるアノード部とカソード部の逆転現象が生じず、マクロセル腐食が主に基材部分において発生したためであると考えられる。

また、供試体左右の基材部分にそれぞれ配合N15と配合N30を用いたものと、左右とも配合N30を用いたものを比較すると、両側の基材部に配合N30を用いたものの方が、単位面積あたりの腐食減量は小さい。供試体N15において腐食減量がほとんど生じていないことを考えると、供試体中の配合N15の部分はマクロセル腐食のカソードとして作用していると考えられる。したがって供試体N15-NN-N30、N15-SL-N30においては、補修材部分および配合N15を用いた基材部分とが、配合N30を用いた基材部分に対するカソードとしてマクロセル腐食が形成されているのに対し、供試体N30-NN-N30、N30-SL-N30の場合には補修材部分のみが供試体両端の基材部分に対するカソードとなり、カソードとアノードの面積比が異なるため、腐食量に相違が生じたと考えられる。

さらに、供試体N30-NN-N30とN30-SL-N30を比較すると、基材部分（配合N30）の単位面積あたりの腐食減量は、補修材として高流動コンクリートSLを用いた供試体の方が、普通コンクリートNNを用いた供試体よりも腐食量が大きかった。Type-2供試体においても供試体N30-NNとN30-SLの基材部分の腐食量を比較すると、N30-SLの方が大きかった。補修材として配合SLを用いた場合には、補修材部分では高流動コンクリートの耐塩分浸透性が普通コンクリートよりも優れているために（第4章4.2節参照）、補修材部で腐食が生じず（Fig. 5.5参照）、補修材部と基材部の鉄筋の電位差が大きくなり、マクロセル腐食電流とそれに対応する基材部での腐食量が大きくなったものと考えられる。

ただし、Type-2供試体における塩害再劣化による補修材部の鉄筋腐食量は、補修材部に高流動コンクリートSLを用いたものの方が普通コンクリートNNを用いたものよりも小さく、補修材部と基材部において腐食量の大小関係が逆となる結果となった。

またFig. 5.5に示したように、供試体N15-SL-N15とN15-SL-N30の腐食面積率を比較すると、配合N15を用いた基材部分の腐食面積率は、両者でかなり異なり、供試体N15-SL-N15のL partでは12%程度となっているのに対し、供試体N15-SL-N30のL partでは2%程度である。マクロセル腐食は鉄筋の自然電位の卑な部分をアノードとして、貴な部分をカソードとして反応が生じるために、供試体N15-SL-N15の場合には配合N15を打設した部分が最も電位が卑となり、こ

の部分を実アノードとしてマクロセル腐食反応が生じるのに対し、供試体N15-SL-N30の場合には配合N30を打設した部分がアノードとなるため、N15の部分の腐食面積率はそれほど大きくならなかったものと考えられる。

同様に、高流動コンクリートSHを補修材として用いた場合のマクロセル腐食量も、配合NNを補修材として用いた場合と比較して、小さくはなかった。配合SHは単体ではもっとも遮塩性、鉄筋防食性能にすぐれているが、配合SLと同様に、Type-1供試体の場合には、塩分を含む基材部のマクロセル腐食を低減する効果はないようである。ただし、片側の基材のみ塩分を3kg/m³混入した供試体N15-SH-N30と、両側の基材に塩分を3kg/m³混入したN30-SH-N30を比較すると、他の補修材を用いた場合よりもその差が大きく、前者のN30の部分の単位面積あたりのマクロセル腐食量は後者の2倍程度である。両側の基材に塩分を3kg/m³混入したN30-SH-N30の場合には、マクロセル反応におけるカソードが配合SHを用いた部分だけとなり、他の配合と比較して非常に緻密な配合SHの場合にはコンクリート抵抗が大きい、あるいは、酸素透過量が小さいため、腐食反応量が大幅に減少する結果となったと考えられる。

以上をまとめると、塩害構造物の断面補修材として、遮塩性に優れる高流動コンクリートを用いた場合には、補修材部の塩害による再劣化に対する抵抗性は高いものの、既存部材に塩分が残留していると、既存部では却って劣化が進行する場合もあるという結果になった。

Type-2供試体においては、密実な高流動コンクリートを補修材として用いた場合には、補修材部の塩害による再劣化による腐食量は小さくなった。それに対し、基材部の腐食量に関しては、マクロセル腐食量は小さくなったものの、ミクロセル腐食量も含む基材部全体の腐食量にはそれほど変化が生じなかった。

一方、Type-1供試体においては、密実な密実な高流動コンクリートを高流動コンクリートを補修材として用いた場合には、補修材部の遮塩性が優れているために補修材部の腐食は小さくなったが、基材部との電気化学的不適合性が大きくなるため、基材部のマクロセル腐食量は大きくなった。

Type-1供試体とType-2供試体で、基材部におけるマクロセル腐食に関して相反する結果が得られたのは、両者における環境条件の相違のためであると考えられる。具体的には、基材部と補修材部の鉄筋の供試体底面からの距離が相違することに起因する、鉄筋位置での塩分濃度、湿潤状態の相違、あるいは基材部と補修材部の鉄筋同士の距離が相違するために、腐食反応に介在するコンクリート抵抗の影響が原因として考えられる。

またType-1供試体で補修材として配合SHを用いた場合には、カソード反応が腐食速度に大きな影響を与えていると考えられることから、Type-1供試体とType-2供試体でアノードとカソードの面積比が異なることも、結果に大きな影響を与えているものと考えられる。

したがって、すべてのRC構造物において本章の結果と同様な現象が生じるわけではなく、あくまで環境条件が重要な要因であり、それによって鉄筋の腐食速度は大きく影響を受けることをここに付け加える。

5.4 本章のまとめ

本章では、塩害劣化構造物およびそれを高流動コンクリートで断面修復補修した場合を想定し、その鉄筋腐食性状について電気化学的手法を用いて検討を行なった。その結果、以下のような結論が得られた。

- (1) 塩分をコンクリート中に2.75kg/m³混入しても腐食減量はそれほど大きくないが、腐食面積率は大きくなる。
- (2) 簡易な重畳二重矩形波法による見掛けの分極抵抗を、二重対極を用いた交流インピーダンス法による分極抵抗値と組み合わせることによって、かなりの精度で鉄筋の腐食量を推定することが可能である。
- (3) 分極抵抗と腐食減量から求めたK値は、本研究の範囲からはType-1供試体で0.0278V、Type-2供試体で0.0151Vとなる。
- (4) 普通強度の高流動コンクリートは同一強度のコンクリートと比較して遮塩性、あるいは鉄筋防食性能に優れている。
- (5) 塩害補修に高流動コンクリートを用いた場合、補修部のマクロセル腐食による再劣化が抑制される。
- (6) 塩害補修に高流動コンクリートを用いた場合、塩分が既存部材に残留していると、普通コンクリートを用いた場合と比較して、基材部の腐食が大きくなることもある。

最後に、今後の課題として、環境条件の影響を検討することがあげられる。

本章においては、打設面を上を設置して、打設面側から散水および塩分の散布を行なった。しかし実橋の場合には、水分および塩分は桁の下面からコンクリート内に進入するものと考えられる。したがって、本章の供試体の場合と条件が若干異なる。

さらに、本章ではマクロセルのアノードとカソードの面積比と一定としたが、これも実際にはまちまちであり、また鉄筋腐食に大きな影響を与える桁の湿潤状態等も環境条件によって異なるため、今後はそれらの影響も含めて検討を行なう必要がある。

参考文献

- 1) 武若耕司：鋼材腐食，コンクリート工学，Vol. 33，No. 3，pp. 123-128，1995. 3
- 2) 土木学会：コンクリート技術シリーズ 鉄筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と

今後の動向, 1997. 12

- 3) 岡田清, 小林和夫, 宮川豊章, 本田哲: 分極抵抗法を用いた鉄筋腐食モニタリングによる補修基準について, コンクリート工学年次講演会講演論文集, Vol. 5, pp. 249-252, 1983. 6
- 4) 横田優: 電気化学的手法によるコンクリート中の鉄筋腐食評価, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 12, No. 1, pp. 545-550, 1990. 6
- 5) 荒木弘祐, 関博, 金子雄一: コンクリートのかぶりを考慮した分極抵抗および分極電流の分布について, 土木学会論文集, No. 592/V-39, pp. 53-62, 1998. 5
- 6) 松村卓郎, 金津努, 西内達雄: 交流インピーダンス法による海岸暴露供試体の鉄筋腐食調査, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 1309-1314, 1997. 6
- 7) 大即信明, 横井聡之, 下沢治: モルタル中鉄筋の不動態に及ぼす塩素の影響, 土木学会論文報告集, No. 360/V-3, pp. 111-118, 1985. 8
- 8) 宮川豊章: Early Chloride Corrosion on Reinforcing Steel in Concrete, 京都大学博士論文, 1985. 5
- 9) 日本コンクリート工学協会: 超流動コンクリート研究委員会報告書 (II), p. 185, 1994. 5
- 10) 日本コンクリート工学協会: コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準 (案), 1987. 4
- 11) 渡辺祥正, 大濱嘉彦, 出村克宣: 鉄筋コンクリート構造物の塩害調査のためのせん孔式試料採取法の適用性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 20, No. 1, pp. 347-352, 1998. 7
- 12) 宮里心一, 長滝重義, 大即信明, 柴田常德: 自然電位法と交流インピーダンス法を用いた鉄筋のマクロセル腐食電流の推定, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 19, No. 1, pp. 817-822, 1997. 6
- 13) 長滝重義, 大即信明, 守分敦郎, 宮里心一: 鉄筋コンクリート部材の断面修復部における腐食形成に関する実験的研究, 土木学会論文集, No. 544/V-32, pp. 109-119, 1996. 8
- 14) 岸谷孝一他: 塩害 (I), 技報堂出版, 1986. 5
- 15) ASTM C 876 : Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete, 1977
- 16) 岡田清他: 最新コンクリート工学, 国民科学社, 1986. 3
- 17) 佐藤弘文: コンクリート中の鋼材腐食に関する総合モニタリングシステムの研究, 京都大学修士論文, 1988. 2
- 18) 小林孝一, 渡邊佳彦, 服部篤史, 宮川豊章, 藤井學: 石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートへの塩分浸透性について, 土木学会高流動コンクリートシンポジウム論文報告集, pp. 123-128, 1996. 3

- 19) 米山宏: 電気化学, 大日本図書, 1986. 2

- 20) 後藤信弘, 松岡和巳, 伊藤叡: 交流インピーダンス法によるコンクリート中の鉄筋腐食モニタリング, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 12, No. 1, pp. 527-532, 1990. 6
- 21) Andrade, C., and Gonzalez, J. A. : Quantitative Measurements of Corrosion Rate of Reinforcing Steels Embedded in Concrete Using Polarization Measurements, Werkstoffe und Korrosion, Vol. 29, pp. 515-519, 1978
- 22) 横田優: 交流インピーダンス法によるコンクリート中でマクロセル腐食を起こしている鉄筋の腐食速度評価について, 四国電力・四国総合研究所研究期報, 第68号, pp. 42-47, 1997. 6
- 23) 浪江雅幸: 打継ぎ補修部における鉄筋腐食に関する研究, 京都大学卒業論文, 1998. 2

第6章
耐久性を考慮した高流動コンクリートの配合設計に関する一提案

6.1 はじめに

現在, コンクリート構造物の設計, 施工に関する規準体系を従来の仕様規定型から性能規定型に改めようとする動きがある. これは, わが国の市場の国際化, 規制緩和を求める外圧に対応する必要性が生じたことと無縁ではない. しかし, 実際に必要とされる性能を明確に設定, 要求することにより, より合理的で経済的な構造物の設計, 施工が可能になるばかりでなく, 優れた新材料を積極的に使用することが可能になるというメリットも生じる.

構造材料としてのコンクリートに要求される性能としては, 大きくわけて強度に代表される力学的特性, 耐久性等を含む機能性, 流動性と密接な関係にある施工性の3つがあげられる (Fig. 6.1)¹⁾. このうち, 力学的特性のなかでもっとも重要視される強度については, 従来から性能規定的な考え方がなされており, 発注者が必要とする性能である強度を指定して, それを生産者が納入し, 発注者が受入検査を行なうという形となっている. また施工性の目安となるスランプ, あるいは高流動コンクリートにおけるスランプフロー, ボックス試験充填高さなどに関しても同様である.

一方, 耐久性等に関しては, 現在までのところ, そのようなアプローチは検討が不十分であるのが現状である. これは, コンクリートの耐久性に関しては劣化要因が多く, また環境の影

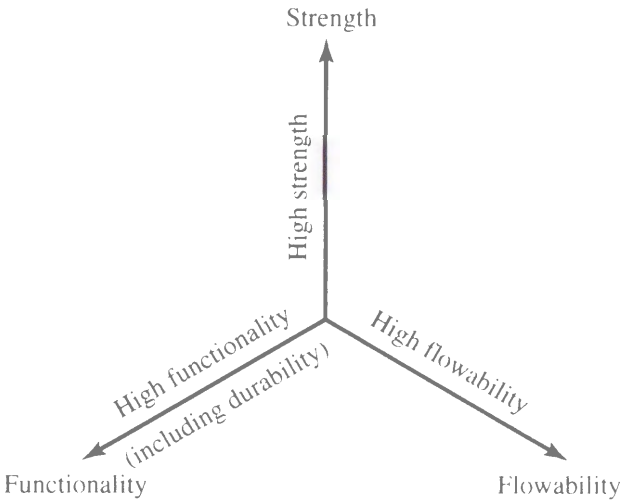


Fig. 6.1 Performance criterion for concrete¹⁾

響も大きく受け、メカニズムが複雑なため、従来の技術では正確な定量化が困難であったためであると考えられる。

6.2 構造物の劣化過程

第2章でも示したように、RC構造物の塩害による腐食劣化過程は、I. 潜伏期、II. 進展期、III. 加速期、およびIV. 劣化期、に分類されるが（Fig. 6.2）²⁾、鉄筋腐食による軸方向ひび割れが発生して以降は鉄筋の腐食速度が加速し、またRC部材の健全度も急激に失われるため、ひび割れが顕在化した時点で早急に何らかの手段を講じる必要がある。

したがって、コンクリート部材の劣化過程は、安全側を考えれば以下の2段階からなるといえる。

(1) 潜伏期

この過程は施工完了から鉄筋の不動態被膜が失われるまでの期間であり、その長さは塩化物イオン、炭酸ガスのコンクリート中への浸入速度によって支配されるが、材料中に当初から含まれる塩分の存在、またはコンクリートのpHを低下させる材料の使用により短縮されることもある。

(2) 進展期

この過程は、鉄筋の不動態被膜の破壊および腐食の開始から、軸方向ひび割れの発生までであり、この期間の腐食速度は、酸素の拡散速度およびコンクリート抵抗により律速される。

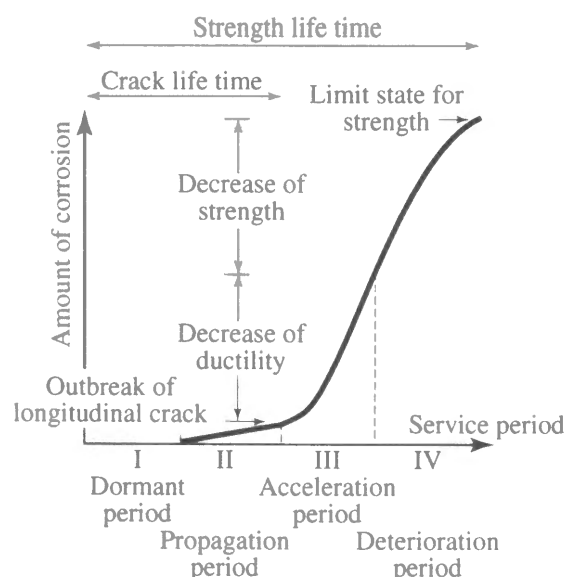
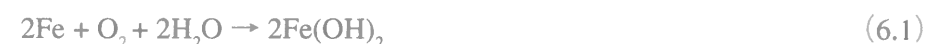


Fig. 6.2 Deterioration model for RC structure damaged by chloride induced corrosion ²⁾

このうち、塩害劣化の場合には進展期は潜伏期と比較して十分短いものと考えられている。

解析例によれば、鉄筋の腐食量が $2 \sim 7 \text{ mg/cm}^2$ となった時点で軸方向ひび割れが発生し³⁾⁴⁾、電食試験の結果によっても、腐食量が $2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ となった時点でひび割れが発生するとの報告がある⁵⁾。また、松村はRC部材中の鉄筋をカソード分極し限界電流量を求め、鉄筋の電位をその電位に保つことによって、酸素の拡散量を求めているが⁶⁾、気中のRC部材中の鉄筋表面に到達する酸素の最大量は、 $W/C=50\%$ のコンクリート表面に十分酸素を供給した場合で、 $9.5 \times 10^{-11} \text{ mol (O}_2\text{) / (cm}^2 \cdot \text{sec)}$ であると報告している。

したがって、ひび割れ発生時の鉄筋の腐食量を 5 mg/cm^2 とし、鉄筋の腐食反応がすべて、



であり、鉄筋の全表面がアノード、カソードとして有効であると仮定すると、鉄の原子量55.8と酸素の原子量16を用いて、鉄筋の腐食開始からひび割れ発生までの時間 t_c は、

$$t_c = \frac{5/1000 \times 16/55.8}{(2 \times 16) \times 9.5 \times 10^{-11}} = 4.7 \times 10^5 (\text{sec}) = 5.5 (\text{days})$$

となり、計算上は腐食開始から1週間以内にひび割れが発生しうる。

しかし、実際には第4章、第5章で用いた供試体のうち、鉄筋の腐食による軸方向ひび割れが発生していたものは腐食の激しいものに限られ、その数はごくわずかであった。上記の計算ではコンクリート抵抗、 OH^- イオンの拡散、アノードとカソードの面積比を考慮していないこと、また松村によって得られた値は可能最大量であり、必ずしも現実における値ではないことが両者の相違の理由として考えられる。本研究の第4章、第5章においては、腐食の発生から軸方向ひび割れの発生までに少なくとも数十日が経過しているが、計算上では軸方向ひび割れを5日余りで発生させることのできる酸素が鉄筋表面に達しうることを考えると、酸素の拡散が腐食速度を律速する状況にはないと考えられる。

前述の松村の研究によれば、酸素の拡散速度は水セメント比によってさほど影響を受けず、 W/C が30%となっても、 W/C が50%の場合の1/2.5程度にしか低減されない。また、かぼりの大きさの影響もそれほど大きくない⁶⁾ため、コンクリートを緻密化し、酸素透過性を減少させ、進展期における腐食速度を低減、あるいは進展期の期間を長くするのは困難である。

したがって、鉄筋腐食に起因する構造物の劣化を考える場合には、不動態被膜が破壊されるまでの潜伏期の長さをコントロールすることが重要であり、塩化物イオン、炭酸ガスのコンクリート内への浸入を防ぐ配合の設計を行なう必要がある。

6.3 耐久性を考慮した高流動コンクリートの配合設計

耐久性は、構造物がある期間、所定の力学的特性を有し続け、設定された要求性能を供用期間中満たすために必要であり、その他の機能性の維持とも密接な関係にある。

しかし、土木学会「コンクリート標準示方書（平成8年版）」においては、コンクリートの耐久性に関しては仕様規定的に若干述べられているのみであり、その場合にも水セメント比の上限値、およびかぶりの設定という形で記述されている。しかし、本来全く異なるメカニズムで進行する種々の劣化過程を、一律に水セメント比、かぶりに関連づけるのには無理があると考えられる。

本研究でもこれまで示したように、RC部材内の塩化物イオンの移動度、中性化速度および鉄筋防食性能は、水セメント比のみならず混和材の使用に大きく影響を受ける。例えば、第4章で示したように、高炉スラグ微粉末を用いた配合の場合には、同一水結合材比の普通ポルトランドセメントコンクリートと比較して明らかに耐塩分浸透性に優れており、その置換率、あるいは比表面積によっても塩分浸透性は異なるものと考えられる。さらに、第4章の結果から、塩分が同一でも高炉スラグ微粉末の使用の有無によって鉄筋の防食性能が異なる。また、石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートも、同一水セメント比の普通コンクリートと比較して、耐塩分浸透性に優れている。

いうまでもなく、必要がないにもかかわらず過剰な耐久性を有したコンクリートを用いることは無駄であり、供用期間中、耐荷力、その他の所要の機能性を維持すれば十分なはずである。あるいは設計時に耐久性の劣る材料を選択しても、その後適切な維持管理を行なった場合、供用期間を通してみれば経済的になることもありうる。したがって、建設、供用開始後の維持管理計画の作成も含めたシナリオをデザインすることによって、より適切な配合設計を行なう必要があるものと考えられる。

6.3.1 配合設計手順

RC部材の塩害劣化を対象として、耐久性を考慮した性能規定型のコンクリートの配合設計手順を Fig. 6.3 に示す。

(1) 設計供用期間の設定

RC構造物はメンテナンスフリーであり、半永久的な寿命を持つと考えられてきたが、実際にはそのようなことはほとんどなく、何らかの劣化が生じる場合が多い。したがって、RC構造物の供用期間、あるいは構造物が有すべき耐用期間をあらかじめ設定したうえで、供用開始後の維持管理も考慮した配合設計、構造設計を行なう必要があるものと考えられる。

ただし、現状では供用期間が設計時にあらかじめ設定されることは稀である。

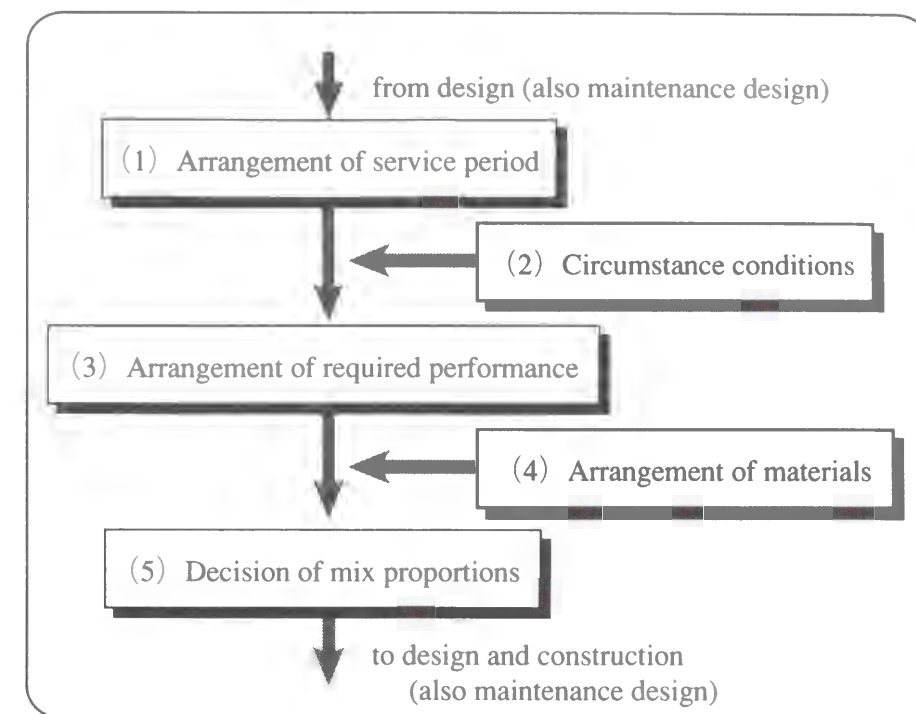


Fig. 6.3 Procedure of mixture design

(2) 環境条件

コンクリートの劣化性状は環境により大きく異なる。例えば塩害を考える場合には、海上大気中、飛沫帯、海中の別だけではなく、第4章で示したように、同一部材内においても湿潤状態等によって腐食の発生、進行は大きく異なる。これら要因の影響については種々の調査例があるが、定量化を行なうためには、さらにデータの収集を行なう必要があると考えられる。

(3) 要求性能の設定

(1)で設定した供用期間中に維持すべき性能の設定を行なう。性能規定的な例としては、設計供用期間中に鉄筋腐食による軸方向ひび割れが生じないことが要求される。通常のRC部材に当てはめれば、前節の結果から腐食が発生しないようにすればよいので、普通ポルトランドセメントコンクリートの場合には、供用期間を通じて鉄筋位置における塩化物イオン量が 1.2kg/m^3 を上回らないようにすればよい⁷⁾⁸⁾。

(4) 使用材料の選定

使用可能な材料の選定を行なう。例えば、最適な材料が現場近くで入手可能とは限らないので、打設現場の立地条件等も考慮する必要がある。

(5) 配合の決定

(1)～(4)の条件を勘案して、配合を決定する。

ここで考慮すべき項目は、

・単位水量

- ・水結合材比
- ・セメントの種類
- ・混和材の使用の有無およびその種類，置換率あるいは添加率
- ・細骨材率

である．場合によっては維持管理および補修，補強を前提として，耐荷力，その他の性能が供用期間中に使用限界状態まで低下することを認めることもあり得るため，その場合には必ずしも密実なコンクリートとなるとは限らない．

上記の各項目が通常の配合の範囲で，RC構造物の塩害に対する抵抗性に与える影響について，本研究から得られた結果を考慮して **Table 6.1** に示す．

6.3.2 潜伏期のモデル化

RC構造物の塩害を考える場合，コンクリート内での塩化物イオンの移動は，厳密に考えれば水和物による固定の影響を考慮する必要があるが，一般にはコンクリート表面からの距離 x と時間 t の関数として，次の Fick の拡散方程式にて表される．

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{6.2}$$

ただし， C : 塩化物イオン濃度
 D : みかけの拡散係数

この拡散方程式に対する解は，以下のように与えられる．

Table 6.1 Effect of each factor on chloride induced deterioration of RC member (↑ : Increase of durability, ↓ Decrease of durability)	
Decrease of unit mass of water	↑ ↑
Decrease of water-binder ratio	↑ ↑
Use of slag sement	↑ ↑ (In circumstance that concrete is easy to be carbonated, ↓)
Use of mineral admixtures	
Replacement of powder to.... ggbs	↑ ↑ (In circumstance that concrete is easy to be carbonated, ↓)
Limestone powder	↓ ↓
Addition of to binder ggbs	↑ ↑
Limestone powder	↑
Increase of sand-aggregate ratio	↓
Use of self-compacting concrete	↑

$$C(x,t) = C_i + (C_s - C_i) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \tag{6.3}$$

$$\text{ただし, } \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-u^2) du$$

C_i : 初期塩化物イオン濃度
 C_s : コンクリート表面における塩化物イオン濃度（一定と仮定）

ここで，コンクリート中のある位置 x_{cr} において，塩化物イオン濃度が鉄筋の発錆限界 C_{cr} まで上昇したとすると，

$$x_{cr} = \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{C_{cr} - C_i}{C_s - C_i} \right) \sqrt{4D} \sqrt{t} \tag{6.4}$$

ただし， C_{cr} : 鉄筋発錆限界塩化物イオン濃度
 （本章では普通ポルトランドセメントコンクリートの場合 1.2kg/m^3 ）

$$\therefore x_{cr} = B\sqrt{t} \tag{6.5}$$

$$\text{ただし, } B = \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{C_{cr} - C_i}{C_s - C_i} \right) \sqrt{4D}$$

となり， x_{cr} は供用期間，あるいは暴露期間の平方根に比例する．
 したがって，塩化物イオン濃度が鉄筋の発錆限界となる位置 x_{cr} （以下，発錆フロント）と供用期間の関係を図に示すと，**Fig. 6.4**に示すようになる．例えば，水セメント比40%のコンク

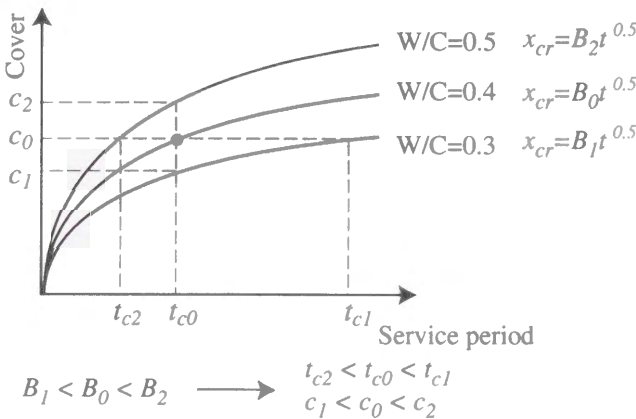


Fig. 6.4 Relationship between steel corrosion front and service period

リートにおいて、発錆フロントの進行が、

$$x_{cr} = B_0 \sqrt{t} \quad (6.6)$$

にしたがうとする。供用期間が t_{c0} 年の予定であるならば、そのときは x_{cr} は c_0 に等しいので、 c_0 のかぶりが必要となる。

ここで、水セメント比を低下させた場合には拡散係数が低下するため、水セメント比が30%となった場合には、Fig. 6.4に示すように、発錆フロントの進行式における係数は B_1 ($< B_0$) となり、かぶりが c_0 で一定の場合には、その供用期間は t_{c1} ($> t_{c0}$) とすることが可能になる。また、供用期間が t_{c0} で一定の場合には、かぶりを c_1 ($< c_0$) に低減することが可能である。逆の見方をすれば、設計上、供用期間が t_{c0} と設定され、建築制限等からかぶりも c_1 しか確保できない場合には、水セメント比30%のコンクリートを用いる必要がある。

また、水結合材比が40%であっても、セメントの一部を適切な量の高炉スラグ微粉末で内割置換した場合、あるいは水結合材比が40%のままでも石灰石微粉末を結合材に対して外割添加した場合には、第3章の結果から細孔構造が緻密化し、第4章の結果から塩化物イオンの拡散係数が低下するため、係数は B_3 ($< B_0$) となり、水セメント比が低下した場合と同様の効果がある (Fig. 6.5)。ただし、石灰石微粉末を結合材に対して外割添加した場合には、第4章、第5章では劣化の進行が遅延することを示したが、第3章の結果から強度は長期材令では水セメント比に依存するため、強度設計上は石灰石微粉末の使用は考慮する必要がないものと考えられる。

一方、コンクリート表面における塩化物イオン濃度が大きい、あるいは乾湿繰返しの影響を受ける場合には、Fig. 6.6に示すように、水セメント比が大きくなった場合と同様に鉄筋の発

錆フロントの進行速度は大きくなる。

また、塩化物イオンがコンクリート中に当初から内在する場合には、コンクリート中の塩化物イオンの濃度差は小さくなるために、発錆フロントの部材内部への進行速度は小さくなるが、早期に劣化が生じる (Fig. 6.7)。

供用期間中にひび割れが発生し、それ以降、発錆フロントの内部への進行速度が急激に増加する例と、材令の経過にともない水和が進行して、塩化物イオンの拡散係数が徐々に低下する例を Fig. 6.8に示すが、このように発錆フロントの進行速度は供用期間中一定であるとは限らないため、供用開始後も適切な維持管理を行ない、劣化の進行を把握することが重要であると考えられる。

最終的には、強度特性、他の劣化要因、あるいは施工性の目安となるスランプフロー、ボックス試験充填高さ、さらには経済性も考慮して配合を決定する必要がある。

ここで、発錆フロントの進行式における係数 B であるが、第4章でも示したように、コンクリート中の塩化物イオンの見掛けの拡散係数はその細孔量と相関があり、また細孔量も水結合材比、使用材料と相関があると考えられることから、今後環境条件の影響も含めてデータの蓄積が進めば、定量化が可能であると考えられる。

6.3.3 高流動コンクリートと耐久性設計

高流動コンクリートは、従来のコンクリートと比較して材料分離が少なく、均質な硬化体を得られるために、物質の浸入および劣化が部材中で比較的均一に進むと考えられることから、ここに示したような劣化予測あるいは耐久性評価を、より正確に行なうことが可能であると考えられる。

これまでに示した通り、発錆フロントの進行はコンクリートの性能に左右されるが、実際には材料分離等によるコンクリートの品質のばらつきを考慮する必要がある。この品質のばらつ

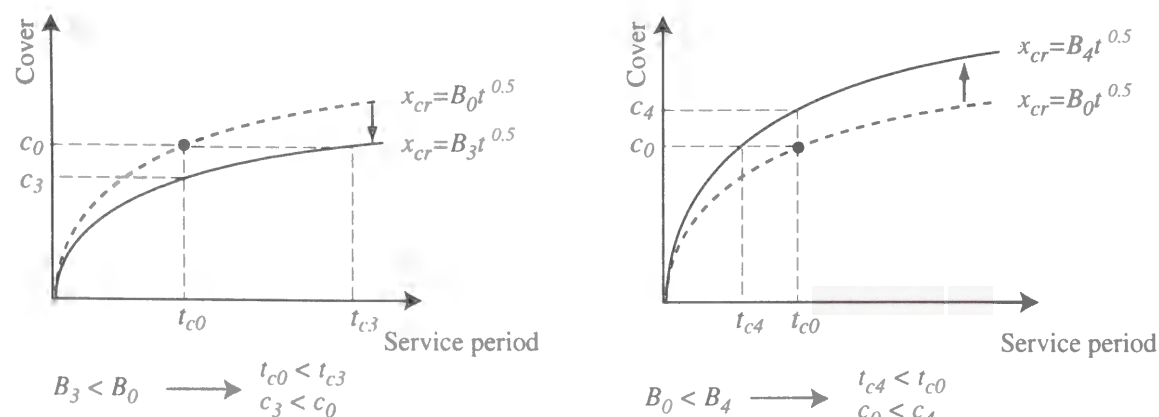


Fig. 6.5 Influence of ggbs and limestone powder on the relationship between steel corrosion front and service period

Fig. 6.6 Influence of chloride ion content on concrete surface on the relationship between steel corrosion front and service period

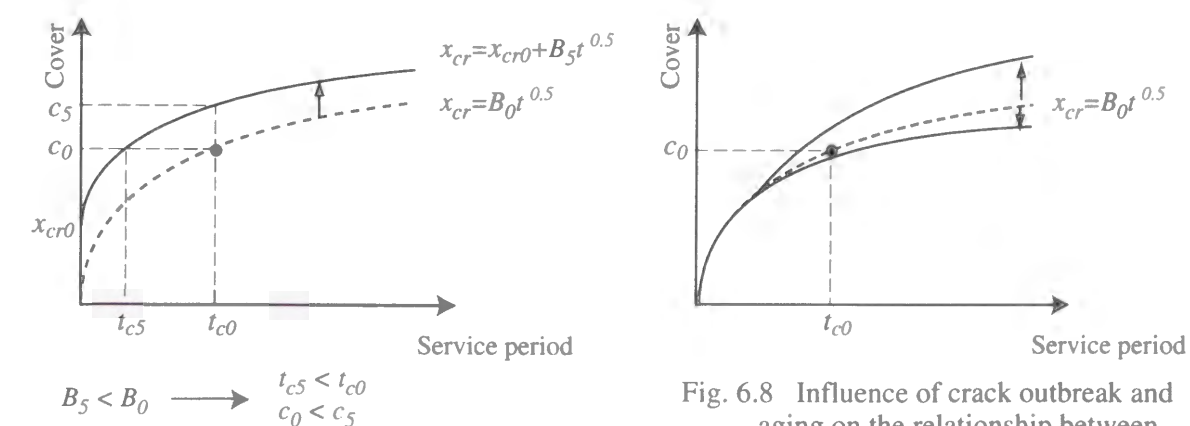


Fig. 6.7 Influence of initial chloride ion content on the relationship between steel corrosion front and service period

Fig. 6.8 Influence of crack outbreak and aging on the relationship between steel corrosion front and service period

きに起因して塩化物イオンの浸透速度は変化するため、その分布が正規分布にしたがうとすると、設計上は安全側をとり、発錆フロントの進行に対しては係数が B_0 ($< B_0$) となる性能を有する配合を用いる必要がある (Fig. 6.9)。さらに、実験室にて入念に注意深く作成された供試体におけるコンクリート品質のばらつきと比較すれば、実構造物におけるコンクリートの品質のばらつきは大きい (Fig. 6.10)。このことは実験室の供試体と実構造物における劣化進行が相違する原因のひとつであるが、したがって、実構造物においては安全率を十分大きくとる必要があるため、不経済な設計とならざるをえない。

それに対し、高流動コンクリートを用いた場合には、混和材の使用、あるいはブリーディングの減少によりコンクリートの性能が向上するのみならず、実構造物においても材料分離のない均質なコンクリートとなっているために、この安全率は小さくてもよい可能性がある (Fig. 6.11)。したがって、高流動コンクリートを用いることによって、水結合材比を普通コンクリートの場合ほど低減させる必要のない、経済的な設計が可能になるものと考えられる。

ただし、高流動コンクリートの場合には、その自己充填性の達成を第一目標として配合を決定することが多いため、実際には水結合材比は低いものとならざるを得ないことも多いが、少なくとも、より正確な劣化予測が設計時に可能となるため、要求性能が設定された場合に、

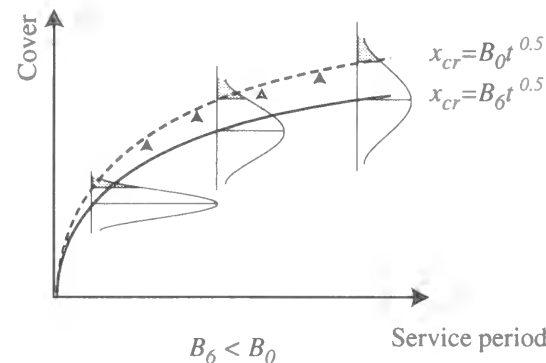


Fig. 6.9 Effect of quality of concrete on the progress of steel corrosion front

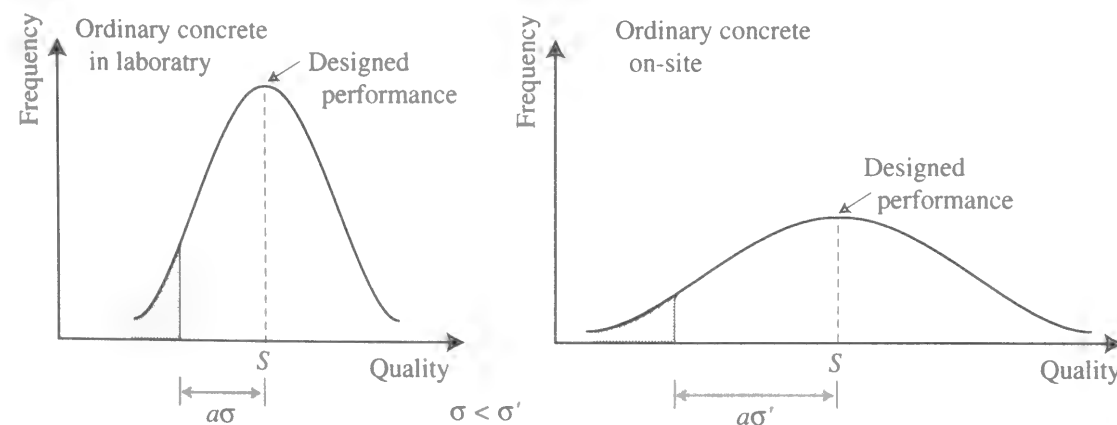


Fig. 6.10 Variation of concrete quality

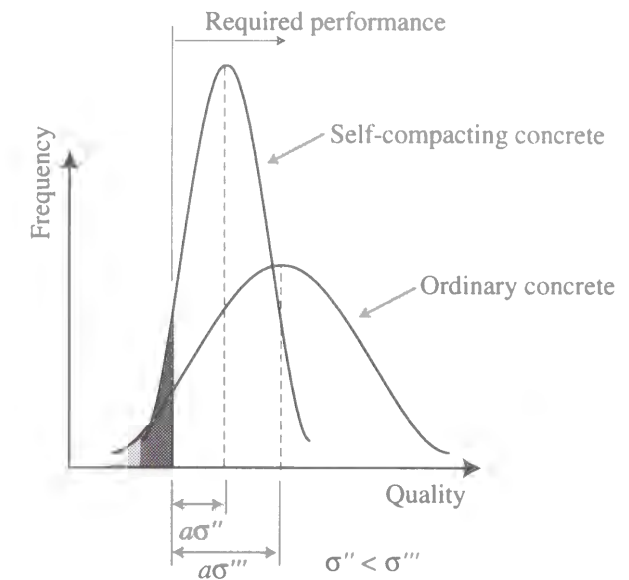


Fig. 6.11 Variation of quality of self-compacting concrete and ordinary concrete

それを満たす配合の設計を容易に行なうことができるものと考えられる。

また、高流動コンクリートを用いた場合には、硬化コンクリート組織が部材内で均質となっていると考えられるため、塩分の浸入速度も比較的部材内で均一で、激しい劣化が生じるマクロセル腐食が生じにくく、鉄筋腐食発生から軸方向ひび割れ発生までの進展期の期間も長くなるものと考えられる。

6.4 今後の課題

耐久性を考慮した高流動コンクリートの性能規定型配合設計を行なうにあたり、

- ・ 定量的な評価を行なうためには、耐久性に与える使用材料も含めた配合、環境の影響についての情報の蓄積に努める必要がある。
- ・ 実環境における構造物の劣化に関する知見を収集、蓄積する必要がある。
- ・ 実構造物と研究室で得られたデータとの関係が明らかにする必要がある。

といった点が今後の課題としてあげられる。

以上のように、耐久性を考慮した配合設計を行なうには課題も多いのが現状である。しかし、2020年には日本におけるインフラ設備の維持費、建替え費用は12兆円にのぼり、これは1997年度予算の公共事業費を大きく上回る、との試算結果もある⁹⁾。したがって、耐久性の高い構造物を建設する必要性は従来以上に高まっており、早急に耐久性も考慮した配合設計手法を確立する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 長滝重義：コンクリートの高性能化を目指して，土木学会誌，第81巻，第9号特別付録，pp. 9-22，1996. 9
- 2) 宮川豊章：コンクリート構造物の耐久性上の問題点とその対策，塩害（その1，原因と腐食機構），コンクリート工学，Vol. 32，No. 6，pp. 66-71，1994. 6
- 3) 須田久美子，Misra Sudhir，本橋賢一：腐食ひび割れ発生限界腐食量に関する解析的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 14，No. 1，pp. 751-756，1992. 6
- 4) 角本周，梶川康男，川村満紀：コンクリート中の鉄筋腐食による膨張挙動の弾塑性解析とその適用性，土木学会論文集，No. 402/V-10，pp. 151-159，1989
- 5) 武若耕司，松本進：コンクリート中の鉄筋腐食がRC部材の力学的性状に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 6，pp. 177-180，1984. 6
- 6) 松村卓郎：コンクリートの酸素透過性と鋼材腐食に関する研究，京都大学修士論文，1988. 2
- 7) 大即信明，横井聡之，下沢治：モルタル中铁筋の不動態に及ぼす塩素の影響，土木学会論文報告集，No. 360/V-3，pp. 111-118，1985. 8
- 8) 宮川豊章：Early Chloride Corrosion on Reinforcing Steel in Concrete，京都大学博士論文，1985. 5
- 9) 日本経済新聞，1997年11月11日朝刊，p. 1

第7章 結論

本研究では，高流動コンクリートを用いたRC部材の塩害劣化に着目し，部材中の鉄筋腐食の発生，進展について調査，検討を行うことを目的とした．

まず，コンクリートの物質透過抵抗性を大きく左右し，強度とも密接な関係にある細孔構造に着目し，その検討を行った．さらに，塩化物イオン，炭酸ガスといった物質がコンクリートを透過した結果として生じる鉄筋腐食について調査し，石灰石微粉末，高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートの鉄筋防食性能について検討を行った．

以下に，各章で得られた結果を記し，本研究の結論とする．

第3章では，石灰石微粉末を普通ポルトランドセメントの一部と内割置換した場合と，セメント量を減ずることなく外割添加した場合の，2つの場合について，石灰石微粉末が普通ポルトランドセメントの初期水和に与える影響について，水和熱，細孔量，強度を調査することによって検討を行った．

また，普通ポルトランドセメントの一部を石灰石微粉末，あるいは高炉スラグ微粉末で内割置換したセメントペーストと粗骨材の界面性状に対して調査，検討を行った．

その結果，以下のような知見が得られた．

- (1) 石灰石微粉末を混和材として用いた場合，内割置換，外割添加の場合ともに，普通ポルトランドセメントの初期水和は促進され，発熱量が若干増加する．
- (2) 材令7日といったごく初期材令においては，石灰石微粉末の水和促進効果によって，セメントペースト，モルタルの強度が大きくなるが，その効果は材令28日の時点においてはほとんど観察されず，この時点での強度は水セメント比のみによって決定される．
- (3) セメントペースト，モルタルにおいて，石灰石微粉末の使用の有無にかかわらず，毛細管空隙量と強度のあいだにはよい相関関係があり，さらにモルタルにおいても，そのセメントペースト部分の細孔構造のみによって強度が決定される．
- (4) 同一水セメント比で比較した場合，石灰石微粉末を添加すると遷移帯の厚さはある程

度減少する。これはフレッシュ時に石灰石微粉末の表面に水が物理的に拘束されるためであり、この領域の厚さは水セメント比ではなく、むしろ水粉体比と強い相関がある。

- (5) 使用した石灰石微粉末の比表面積の違いが界面領域のセメントペースト硬化体に与える顕著な影響は見られないが、比表面積が大きな場合には、バルク部に石灰石微粉末のフロックが生じる。
- (6) 高炉スラグ微粉末を使用したセメントペーストは、骨材との界面が密実に充填される。この充填作用は材令初期から観察され、高炉スラグ微粉末の置換率が大きいほど、また高炉スラグ微粉末の比表面積が大きいほど顕著である。

第4章では石灰石微粉末あるいは高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートへの塩分の浸透とコンクリートの細孔構造との関係について考察をおこない、さらには鉄筋腐食との関係について検討を行った。

また、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの塩害、中性化に対する鉄筋防食性能について検討を行なった。

その結果、以下のような知見が得られた。

石灰石微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

- (1) 石灰石微粉末を使用することによって、材令初期におけるセメントの水和が促進され、コンクリート中のセメントの硬化体組織は緻密になる。ただし、それ以降は水和はあまり進行しない。
- (2) 石灰石微粉末を使用した高流動コンクリートは、同一水セメント比の普通コンクリートと比較して、塩分の浸透量が小さい。そのため鉄筋の発錆時期は若干遅延される。
- (3) 石灰石微粉末の使用の有無、あるいはコンクリートの種別にかかわらず、コンクリートの細孔量と塩分浸透の拡散係数の間には、よい相関関係が存在する。
- (4) 鉄筋の腐食状況と自然電位、分極抵抗といった電気化学的測定値の間には、よい相関関係が存在する。

高炉スラグ微粉末を用いた高流動コンクリートに関して、

- (5) 高炉スラグ微粉末の使用によりセメント硬化体組織は異なったものになり、その比表面積、使用量にも影響を受ける。また、長期材令においても硬化反応の進行が継続する。
- (6) 高炉スラグ微粉末の使用によって、コンクリート中への塩分の浸透は抑制される。また本研究の期間内では鉄筋は発錆しない。

- (7) コンクリートの細孔量と拡散係数の関係は、高炉スラグ微粉末の使用の有無によって異なる傾向を示す。
- (8) 高炉スラグ微粉末を用いた場合、鉄筋に腐食が生じていないにもかかわらず自然電位が卑な値となり、腐食速度指標も大きな値となる。

高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの鉄筋防食性能に関して、

- (9) 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、塩水練りを行なった場合、塩化物イオンの固定能力が低い。
- (10) 内在塩分によって塩害が単独で作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋防食性能に優れている。
- (11) 中性化が単独で作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは中性化速度が大きく、鉄筋腐食が生じやすい。
- (12) 塩害と中性化の両者が作用した場合には、高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは鉄筋の腐食が早期に生じ、腐食量も大きい。

第5章では、塩害劣化構造物およびそれを石灰石微粉末を用いた強度の異なる2種類の高流動コンクリートで断面修復補修した場合を想定し、その鉄筋腐食性状について電気化学的手法を用いて検討を行なった。

その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) 塩分をコンクリート中に 2.75kg/m^3 混入しても腐食減量はそれほど大きくないが、腐食面積率は大きくなる。
- (2) 簡易な重畳二重矩形波法による見掛けの分極抵抗を、二重対極を用いた交流インピーダンス法による分極抵抗値と組み合わせることによって、かなりの精度で鉄筋の腐食量を推定することが可能である。
- (3) 分極抵抗と腐食減量から求めたK値は、本研究の範囲からはType-1供試体で 0.0278V 、Type-2供試体で 0.0151V となる。
- (4) 普通強度の高流動コンクリートは同一強度のコンクリートと比較して遮塩性、あるいは鉄筋防食性能に優れている。
- (5) 塩害補修に高強度の高流動コンクリートを用いた場合、補修部のマクロセル腐食による再劣化が抑制される。
- (6) 塩害補修に高流動コンクリートを用いた場合、塩分が既存部材に残留していると、普通コンクリートを用いた場合と比較して、基材部の腐食が大きくなることもある。

第6章では第5章までに得られた結果を参考として、現在以上に重要性が増すと考えられる耐久性を考慮した配合設計に関して、主に高流動コンクリートを用いたRC構造物を対象として塩害劣化を例にとり考察を行なったうえで、今後の課題について整理を行なった。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、著者が京都大学土木工学科、旧土木材料学研究室に配属されて以来、終始懇切、熱心な御指導、御教示を賜った京都大学大学院教授 宮川豊章博士に衷心より絶大なる謝意を表します。また、著者が研究者となるきっかけを与えてくださった京都大学大学院教授 故藤井 學博士、著者が奉職以来御指導くださった京都大学大学院教授 小野紘一博士、本研究の取りまとめに際し御指導をいただいた京都大学大学院教授 小林昭一博士に対しても謝意を表します。

大阪工業大学助教授 井上 晋博士および京都大学大学院助手 服部篤史先生からは、先輩として研究に関する数々の御助言をいただくのみならず、その真摯な研究姿勢から多くを学ばせていただきました。ここに感謝の意を表します。徳島大学助手 上田隆雄先生、金沢大学助教授 五十嵐心一博士、東洋建設(株) 松本典人氏は著者の学生時代に共に実験、研究を行い、その後も折に触れ議論していただきました。また、(株)四国総合研究所 横田 優博士からは、とくに鉄筋腐食の非破壊試験に関して有益な御教示をいただきました。ここに感謝の意を表します。

住友大阪セメント(株) 小林茂広博士、水越睦視氏には、材料の提供をいただいたのみならず、いくつかの測定を行っていただきました。また、新日鐵化学(株) 永淵 強氏および(株)ポゾリスからも、材料の提供をいただきました。ここに感謝の意を表します。

本論文は平成6年4月からの2年間、京都大学大学院工学研究科博士後期課程に在学中、および、平成8年4月からの3年間、京都大学大学院助手として在職中に行なった研究を取りまとめたもので、特に渡邊佳彦氏（現：西日本旅客鉄道(株)）、中村士郎氏（現：住友大阪セメント(株)）、萩原康之氏（現：鹿島建設(株)）の卒業研究、修士論文に負うところが大きいです。また尾崎 健氏、浪江雅幸氏ほか学生諸氏、旧土木材料学研究室の諸先輩、若手コンクリート研究会諸氏からも多大なる御支援をいただきました。ここに記して厚くお礼を申し上げます。

最後となりましたが、著者をこれまで励まし、この日を楽しみに待っていてくれた両親、常に著者の心の支えとなってくれた妻に対して、絶大なる感謝をおくります。